

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

J3

(11)Publication number : 2003-246930

(43)Date of publication of application : 05.09.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08K 5/00  
C08L 83/04  
G02B 1/04  
G02B 3/00  
G02B 5/18  
G02B 6/00  
G02B 6/12  
G03F 7/004  
G03H 1/02

(21)Application number : 2002-048210

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 25.02.2002

(72)Inventor : HANAMURA MASAOKI  
KONNO KEIJI  
KUMANO KOJI  
BESSHO NOBUO

(54) RADIATION-SENSITIVE REFRACTIVE-INDEX VARIABLE COMPOSITION AND METHOD  
FOR VARYING REFRACTIVE-INDEX

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation-sensitive and refractive-index variable composition capable of varying the refractive-index of a material by a simple method, forming a thick film, imparting a sufficient large value of a varied refractive-index difference and affording a stable refractive-index pattern or an optical material without relying on service conditions thereafter.

SOLUTION: The radiation-sensitive and refractive-index variable composition comprises (A) a degradable compound, (B) a nondegradable compound selected from the group consisting of a ladder type polysilsesquioxane, its hydrolyzate and a condensate thereof and having a lower refractive-index than that of the degradable compound (A), (C) a radiation-sensitive degrading agent and (D) a stabilizer. The components (C) and (A) in a part exposed to radiation are degraded to cause a difference between the part exposed to the radiation and a part unexposed to the radiation in the refractive index by exposing the composition through a pattern mask to the radiation. Thereby, the pattern having the different refractive-index is formed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3632974

[Date of registration]

07.01.2005

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The radiation-sensitive refractive-index variability constituent characterized by being chosen out of the group which consists of a resolvability compound, (B) ladder mold poly silsesquioxane, its hydrolyzate, and its condensate, and a refractive index containing a low nondegradable compound, the feeling radiolysis agent of (C), and the (D) stabilizing agent from a resolvability compound (A).

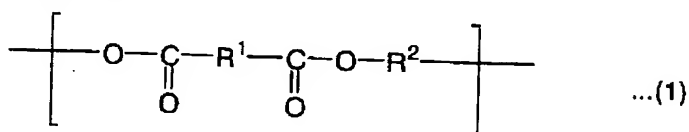
[Claim 2] The constituent according to claim 1 with which the refractive index of the radiation irradiation section becomes 0.02 or more with the refractive index and the maximum difference of the radiation the non-irradiated section.

[Claim 3] the refractive index  $n_B$  of a nondegradable compound (B) — the refractive index  $n_A$  of a resolvability compound (A), and following type (1):  $n_A - n_B \geq 0.05$  ..... (1)  
The constituent according to claim 1 or 2 in \*\*\*\*\*.

[Claim 4] (A) The constituent according to claim 1 to 3 whose resolvability compound is an acidolysis nature compound and whose (C) radiation-sensitive decomposition agent is a radiation-sensitive acid generator.

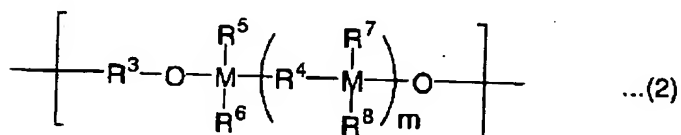
[Claim 5] (A) An acidolysis nature compound is following type (1) – (8).

[Formula 1]



(In a formula (1), R1 is an alkylene group, an alkylene arylene alkylene group, or an arylene radical, and R2 is an alkylene group, an alkylene arylene alkylene group, an arylene radical, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group.)

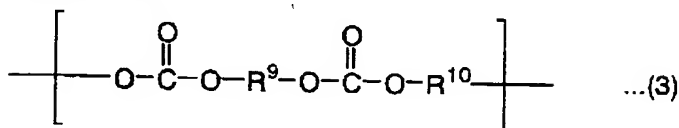
[Formula 2]



(In a formula (2), M is Si or germanium, R3 is an alkylene group, an alkylene arylene alkylene group, an arylene radical, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group, R4 is an oxygen atom, an alkylene group, an alkylene arylene alkylene group, an arylene radical, or single bond, and R5, R6, R7, and R8 are a hydrogen atom, an alkyl

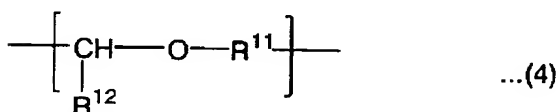
group, an aryl group, an alkoxy group, or a thio alkyl group independently, respectively, and m is the integers from 0 to 2.)

[Formula 3]



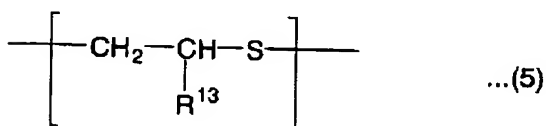
(In a formula (3), R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> are an alkylene group, an alkylene arylene alkylene group, an arylene radical, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group independently, respectively.)

[Formula 4]



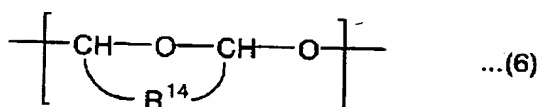
(In a formula (4), R<sup>11</sup> is an oxy-alkylene group or single bond, and R<sup>12</sup> is a hydrogen atom, an alkyl group, an alkylene arylene alkylene group, or an aryl group.)

[Formula 5]



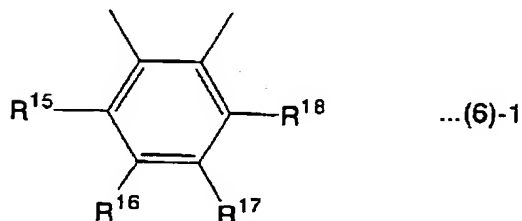
(In a formula (5), R<sup>13</sup> is a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group.)

[Formula 6]



(In a formula (6), R<sup>14</sup> is structure expressed with an alkylene group, following type (6)-1, (6)-2, or (6)-3.)

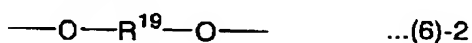
[Formula 7]





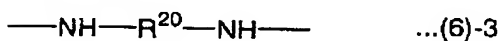
formula (6)-1 — setting — R15, R16, R17, and R18 — mutually-independent — a hydrogen atom — The chain-like alkyl group of carbon numbers 1-6, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, A hydroxyl group, a sulfhydryl group, a carboxyl group, the alkoxyl group of carbon numbers 1-6, The alkylthio group of carbon numbers 1-6, the alkyl halide radical of carbon numbers 1-6, The halogenation alkoxyl group of carbon numbers 1-6, the halogenation alkylthio group of carbon numbers 1-6, they are the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-6, the mercapto alkyl group of carbon numbers 1-6, the hydroxy alkoxyl group of carbon numbers 1-6, the mercapto alkylthio group of carbon numbers 1-6, the aryl group of carbon numbers 6-10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-11.

[Formula 8]



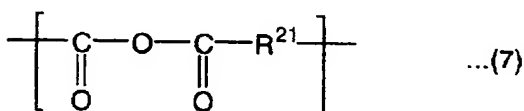
(formula (6) In -2, R19 is an alkylene group.)

[Formula 9]



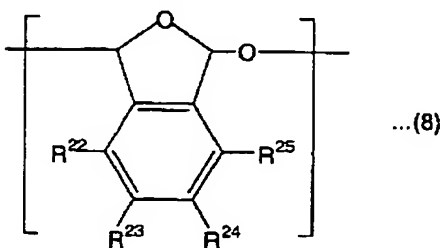
(formula (6) In -3, R20 is an alkylene group.)

[Formula 10]



(In a formula (7), R21 is an alkylene group, an alkylene arylene alkylene group, or an arylene radical.)

[Formula 11]



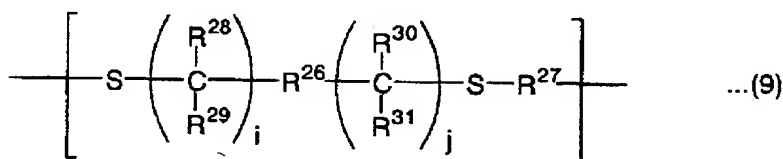
a formula (8) — setting — R22, R23, R24, and R25 — mutually-independent — a hydrogen atom — The chain-like alkyl group of carbon numbers 1-6, a chlorine atom,

a bromine atom, an iodine atom, A hydroxyl group, a sulfhydryl group, a carboxyl group, the alkoxyl group of carbon numbers 1-6, The alkylthio group of carbon numbers 1-6, the alkyl halide radical of carbon numbers 1-6, The halogenation alkoxyl group of carbon numbers 1-6, the halogenation alkylthio group of carbon numbers 1-6, they are the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-6, the mercapto alkyl group of carbon numbers 1-6, the hydroxy alkoxyl group of carbon numbers 1-6, the mercapto alkylthio group of carbon numbers 1-6, the aryl group of carbon numbers 6-10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-11. The constituent according to claim 4 which carries out kind content of the compound which has at least a kind of structure chosen from the group which consists of structure expressed with whether it is \*\*\*\*\* at least.

[Claim 6] (A) The constituent according to claim 1 to 3 whose resolvability compound is a base resolvability compound and whose (C) radiation-sensitive decomposition agent is a radiation-sensitive base generating agent.

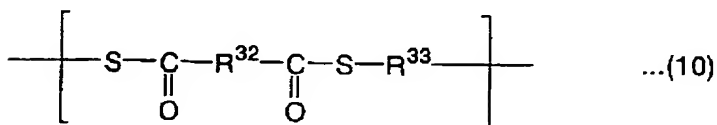
[Claim 7] (A) A resolvability compound is following type (9) - (12).

[Formula 12]



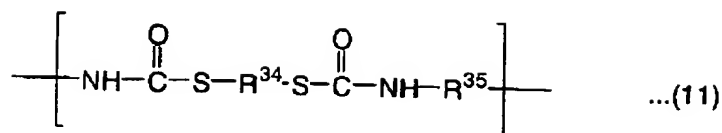
(In a formula (9), R<sup>26</sup> is an alkylene group, an aralkylene group, or an arylene radical, R<sup>27</sup> is an alkylene group, an aralkylene group, an arylene radical, an alkylene arylene alkylene group, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group, and R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, and R<sup>31</sup> are a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkoxyl group, or a thio alkyl group independently, respectively, and i and j are 0 or 1 independently, respectively.)

[Formula 13]



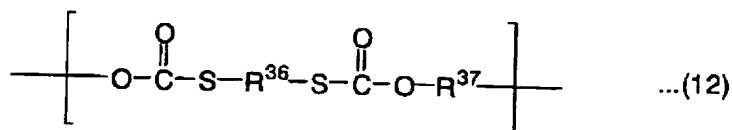
(In a formula (10), R<sup>32</sup> is an alkylene group, an aralkylene group, or an arylene radical, and R<sup>33</sup> is an alkylene group, an aralkylene group, an arylene radical, an alkylene arylene alkylene group, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group.)

[Formula 14]



(In a formula (11), R34 and R35 are an alkylene group, an aralkylene group, an arylene radical; an alkylene arylene alkylene group, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group independently, respectively.)

[Formula 15]



(— in a formula (12), R36 and R37 are an alkylene group, an aralkylene group, an arylene radical, an alkylene arylene alkylene group, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group independently, respectively.) — constituent according to claim 6 which carries out kind content of the compound which has a kind of structure chosen from the group which consists of structure expressed at least at least.

[Claim 8] (D) The constituent according to claim 1 to 7 which is chosen from the group which a stabilizing agent becomes from the amino compound, an epoxy compound, a thiirane compound, an oxetane compound, an alkoxy methylation melamine compound, an alkoxy methylation glycoluryl compound, an alkoxy methylation benzoguanamine compound, an alkoxy methylation urea compound, an isocyanate compound, a cyanate compound, an oxazoline compound, an oxazine compound, and a silyl compound and which is a kind at least.

[Claim 9] (D) The constituent according to claim 1 which contains a stabilizer and contains further the catalyst for the reaction of (A) resolvability compound and the (D) stabilizing agent.

[Claim 10] (A) The refractive-index pattern formation approach characterized by irradiating a radiation to the radiation-sensitive refractive-index variability constituent with which it is chosen out of the group which consists of a resolvability compound, (B) ladder mold poly silsesquioxane, its hydrolyzate, and its condensate, and a refractive index contains a low nondegradable compound, the feeling radiolysis agent of (C), and the (D) stabilizing agent from a resolvability compound (A), heating subsequently, and making the stabilizing agent (D) and resolvability compound (A) of an unexposed part react.

[Claim 11] (A) The refractive-index pattern-formation approach characterized by to

process with the (D) stabilizing agent and to make (A) resolvability compound of an unexposed part react with the (D) stabilizing agent after irradiating a radiation through a pattern mask at the refractive-index variability constituent with which it is chosen out of the group which consists of a resolvability compound, (B) ladder mold poly silsesquioxane, its hydrolyzate, and its condensate, and a refractive index contains a low nondegradable compound and the feeling radiolysis agent of (C) from a resolvability compound (A).

[Claim 12] (A) The refractive-index pattern formation approach characterized by heat-treating and making the resolvability polymer of an unexposed part disassemble after irradiating a radiation through a pattern mask at the refractive-index variability constituent with which it is chosen out of the group which consists of a resolvability compound, (B) ladder mold poly silsesquioxane, its hydrolyzate, and its condensate, and a refractive index contains a low nondegradable compound and the feeling radiolysis agent of (C) from a resolvability compound (A).

[Claim 13] or [ that the refractive-index pattern generated has the opening in the exposure section ] — or the approach according to claim 10, 11, or 12 which it does not have.

[Claim 14] The refractive-index pattern formed by the approach according to claim 10, 11, 12, or 13.

[Claim 15] or [ having the opening ] — or the refractive-index pattern according to claim 14 which does not have the 1st field which it does not have, and an opening, and consists of the 2nd field where a refractive index is higher than the 1st field.

[Claim 16] The refractive-index pattern according to claim 15 which the 1st field shows an elastic modulus smaller than the 2nd field.

[Claim 17] The optical material which has the refractive-index pattern formed by the approach according to claim 10, 11, 12, or 13.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the formation approach of a radiation-sensitive refractive-index variability constituent and a refractive-index pattern, a refractive-index pattern, and an optical material. It is related with the new radiation-sensitive refractive-index variability constituent applied to optoelectronics

or the display field in more detail, the refractive-index pattern formation approach, a refractive-index pattern, and an optical material.

[0002]

[Description of the Prior Art] The need of the refractive-index distribution pattern optical Plastic solid which consists of current [ which is called multimedia society ] and a different refractive-index field is very large. An optical coupling element, an optical controlling element, a light modulation element, and optical transmission components, such as an optical diffraction grid which has a periodic refractive-index change as well as the optical fiber which bears signal transduction as such an example, optical memory in which information was written by the part where refractive indexes differ, and an optical integrated circuit which has a detailed refractive-index pattern, are mentioned.

[0003] In addition, like an optical diffraction grid and SI mold optical waveguide, a refractive-index distribution pattern optical Plastic solid calls it the case (henceforth a GRIN optical Plastic solid) where the refractive index is continuously distributed in the Plastic solid of GI mold optical fiber etc. here, when [ both ] the distribution configuration of a refractive index is nonsequential.

[0004] The GRIN optical Plastic solid attracts attention as a next-generation optical Plastic solid. For example, the GRIN lens from which GI mold optical fiber which decreased the refractive index from the medial axis of the core of an optical fiber to parabolic to the periphery made the mass information transmission possible, and the refractive index changed continuously in the lens is applied to the reading lens used for a copy machine etc. taking advantage of the features of producing neither having refractive power nor spherical aberration also at a flat surface, the spherical lens which connects fibers, or a micro lens.

[0005] Much proposals are made as the manufacture approach of the above GRIN optical Plastic solids until now. For example, low-molecular or a monomer is distributed in a polymer, and the method of obtaining GI mold optical fiber is indicated by JP,9-133813,A, JP,8-336911,A, JP,8-337609,A, JP,3-192310,A, JP,5-60931,A, the WO93 / 19505 international disclosure patent official report, and the WO94 / 04949 international disclosure patent official report by distributing the concentration continuously. Moreover, it is indicating that JP,62-25705,A obtains the rod-like optical Plastic solid or optical fiber of GI mold by carrying out copolymerization of two or more kinds of vinyl monomers from which a refractive index and a reaction ratio differ with light. Furthermore, after JP,7-56026,A forms the polymer A which has the functional group of photoreaction nature, diffuses in A the compound B which is a low

refractive index and forms concentration distribution of B from A, it is indicating the approach of making A and B reacting with light and acquiring refractive-index distribution.

[0006] Moreover, it is the approach of adding the thallium of a high refractive index to the glass of the shape of a rod which some manufacture approaches of the GRIN optical Plastic solid about an inorganic material are also proposed, for example, uses silicon, lead, etc. as a principal component, being immersed in the melting liquid containing the potassium of a low refractive index, making form concentration distribution of a potassium according to the ion exchange, and using as GI mold rod.

[0007] A GRIN lens can be similarly obtained, if an above-mentioned approach is applied about a short rod, i.e., an optical lens-like Plastic solid. Or GI mold rod created by the above-mentioned approach may be cut into round slices.

[0008] Moreover, as the manufacture approach of an optical Plastic solid of having a pattern with the detailed refractive index of the optical diffraction grid mentioned above, an optical integrated circuit, etc., induction of the photochemical reaction is carried out into a Plastic solid by optical exposure, and the technique of obtaining the refractive-index change accompanying it is known. For example, in the case of an inorganic material, the approach of changing Mitsuteru putting and a refractive index to the glass which doped germanium, and producing an optical diffraction grid etc. is mentioned. moreover, in an organic material, it gets to know as a photochromic reaction or a photograph breaching — having — \*\*\*\* — photochemical reaction — the technique which carries out induction of the refractive-index change to the ingredient which distributed low-molecular [ activity ] in the polymer by irradiating laser light, and is used as an optical diffraction grid is indicated by JP,7-92313,A etc. Furthermore, recently, applying this technique to manufacture of a GRIN optical Plastic solid is proposed by JP,9-178901,A. This approach uses that the light which irradiated the Plastic solid is absorbed and reinforcement becomes weak, and gives continuous refractive-index distribution in the depth direction to an exposure.

[0009] However, the maximum refractive-index difference is at most 0.001 to about 0.02, and it is difficult for the refractive-index distribution acquired with the above-mentioned conventional ingredient to attain to give still larger refractive-index distribution to the objects, such as prevention of optical loss and control of incorrect actuation of a circuit.

[0010] Moreover, once forming refractive-index distribution, when it was used under the conditions which the light near [ which was used in order to change a refractive index ] wavelength passes, the phenomenon of having caused change of a refractive

index gradually and deteriorating was not able to be prevented.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above-mentioned actual condition in a Prior art.

[0012] That is, the refractive-index difference which changed serves as a sufficiently big value, and the object of this invention is to offer the radiation sensitivity which can give a stable refractive-index pattern and a stable optical material, without moreover being based on a subsequent service condition, and a refractive-index variability constituent while performing refractive-index change of an ingredient by the simple approach.

[0013] Other objects of this invention are to offer the radiation-sensitive refractive-index variability constituent in which thick-film-izing which can form membranes simply by spreading and does not have a crack is possible.

[0014] Although other objects of this invention hold to stability the detailed hole which formed the detailed hole by radiation irradiation and was moreover formed and have many detailed holes, they are to offer the radiation-sensitive refractive-index variability constituent which gives the refractive-index pattern equipped with strong film reinforcement.

[0015] Other objects of this invention are to offer the approach of forming a refractive-index pattern from the above-mentioned constituent of this invention.

[0016] The object of further others of this invention is to offer the refractive-index pattern or optical material manufactured by the above-mentioned approach of this invention.

[0017] The object and advantage of further others of this invention will become clear from the following explanation.

[0018]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the above-mentioned object and advantage of this invention are attained by the radiation-sensitive refractive-index variability constituent characterized by being chosen out of the group set to the 1st from (A) resolvability compound, (B) ladder mold poly silsesquioxane, its hydrolyzate, and its condensate, and a refractive index containing a low nondegradable compound, the feeling radiolysis agent of (C), and the (D) stabilizing agent from a resolvability compound (A).

[0019] The above-mentioned object and advantage of this invention to the 2nd (A) resolvability compound, (B) ladder mold poly silsesquioxane, It is chosen out of the group which consists of the hydrolyzate and its condensate. From a resolvability

compound (A) A nondegradable compound with a low refractive index, (C) A radiation is irradiated to the radiation-sensitive refractive-index variability constituent containing an admiration radiolysis agent and the (D) stabilizing agent, and it is attained by the refractive-index pattern formation approach characterized by heating subsequently and making the stabilizing agent (D) and resolvability compound (A) of an unexposed part react.

[0020] The above-mentioned object and advantage of this invention to the 3rd (A) resolvability compound, (B) ladder mold poly silsesquioxane, After irradiating a radiation through a pattern mask at the refractive-index variability constituent with which it is chosen out of the group which consists of the hydrolyzate and its condensate, and a refractive index contains a low nondegradable compound and the feeling radiolysis agent of (C) from a resolvability compound (A), (D) It is attained by the refractive-index pattern formation approach characterized by processing with a stabilizing agent and making (A) resolvability compound of an unexposed part react with the (D) stabilizing agent.

[0021] The above-mentioned object and advantage of this invention to the 4th (A) resolvability compound, (B) ladder mold poly silsesquioxane, After irradiating a radiation through a pattern mask at the refractive-index variability constituent with which it is chosen out of the group which consists of the hydrolyzate and its condensate, and a refractive index contains a low nondegradable compound and the feeling radiolysis agent of (C) from a resolvability compound (A), It is attained by the refractive-index pattern formation approach characterized by heat-treating and making the resolvability polymer of an unexposed part disassemble.

[0022] The above-mentioned object and advantage of this invention are attained by the refractive-index pattern formed in the 5th by the above-mentioned refractive-index pattern formation approach.

[0023] The above-mentioned object and advantage of this invention are attained by the optical material formed in the 6th by the above-mentioned refractive-index pattern formation approach.

[0024] In addition, in this invention, a "refractive-index pattern" means the refractive-index distribution pattern ingredient which consists of fields where refractive indexes differ.

[0025] Hereafter, each component of the refractive-index change ingredient used for the refractive-index pattern formation approach of this invention is explained to a detail.

[0026] (A) (A) resolvability compound used by resolvability compound this invention

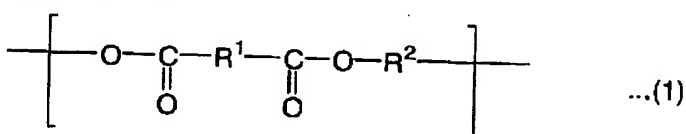


can be an acidolysis nature compound or a base resolvability compound, and the refractive index is 1.5–1.9 preferably. Moreover, the weight average molecular weight of a resolvability compound (A) is 100–300,000 preferably [ it is desirable and ] to 100–500,000, and a pan.

[0027] The compound which has at least a kind of structure chosen from the group which consists of structure expressed with following type (1) – (8) as an acidolysis nature compound can be mentioned. These compounds are independent or can use two or more sorts together.

[0028]

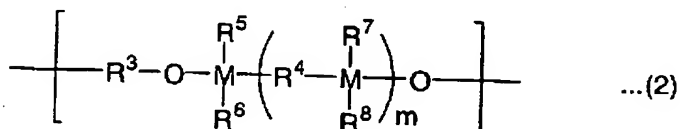
[Formula 16]



[0029] (In a formula (1), R1 is an alkylene group, an alkylene arylene alkylene group, or an arylene radical, and R2 is an alkylene group, an alkylene arylene alkylene group, an arylene radical, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group.)

[0030]

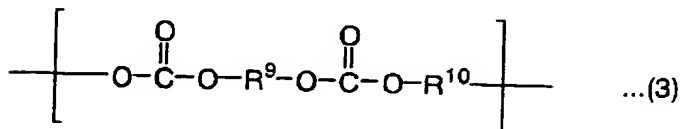
[Formula 17]



[0031] (In a formula (2), M is Si or germanium, R3 is an alkylene group, an alkylene arylene alkylene group, an arylene radical, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group, R4 is an oxygen atom, an alkylene group, an alkylene arylene alkylene group, an arylene radical, or single bond, and R5, R6, R7, and R8 are a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, or a thio alkyl group independently, respectively, and m is the integers from 0 to 2.)

[0032]

[Formula 18]

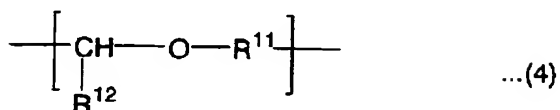


[0033] (In a formula (3), R9 and R10 are an alkylene group, an alkylene arylene alkylene

group, an arylene radical, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group independently, respectively.)

[0034]

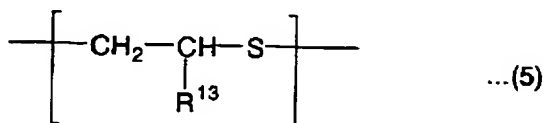
[Formula 19]



[0035] (In a formula (4), R<sup>11</sup> is an oxy-alkylene group or single bond, and R<sup>12</sup> is a hydrogen atom, an alkyl group, an alkylene arylene alkylene group, or an aryl group.)

[0036]

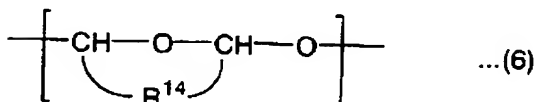
[Formula 20]



[0037] (In a formula (5), R<sup>13</sup> is a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group.)

[0038]

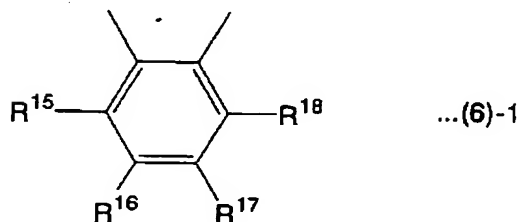
[Formula 21]



[0039] (In a formula (6), R<sup>14</sup> is structure expressed with an alkylene group or following type (6)-1, (6)-2, or (6)-3.)

[0040]

[Formula 22]

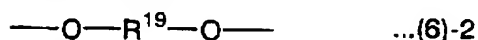


[0041] formula (6)-1 — setting — R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, and R<sup>18</sup> — mutually-independent — a hydrogen atom — The chain-like alkyl group of carbon numbers 1-6, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, A hydroxyl group, a sulfhydryl group, a carboxyl

group, the alkoxyl group of carbon numbers 1-6, The alkylthio group of carbon numbers 1-6, the alkyl halide radical of carbon numbers 1-6, The halogenation alkoxyl group of carbon numbers 1-6, the halogenation alkylthio group of carbon numbers 1-6, they are the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-6, the mercapto alkyl group of carbon numbers 1-6, the hydroxy alkoxyl group of carbon numbers 1-6, the mercapto alkylthio group of carbon numbers 1-6, the aryl group of carbon numbers 6-10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-11.

[0042]

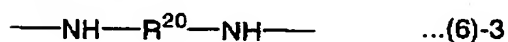
[Formula 23]



[0043] (formula (6) In -2, R19 is an alkylene group.)

[0044]

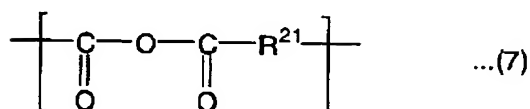
[Formula 24]



[0045] (formula (6) In -3, R20 is an alkylene group.)

[0046]

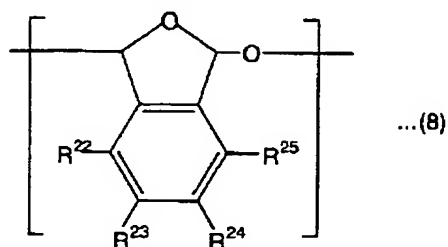
[Formula 25]



[0047] (In a formula (7), R21 is an alkylene group, an alkylene arylene alkylene group, or an arylene radical.)

[0048]

[Formula 26]



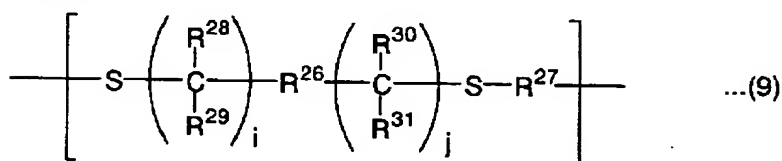
[0049] here — R22, R23, R24, and R25 — mutually-independent — a hydrogen atom  
— The chain-like alkyl group of carbon numbers 1-6, a chlorine atom, a bromine atom,

an iodine atom, A hydroxyl group, a sulfhydryl group, a carboxyl group, the alkoxyl group of carbon numbers 1-6, The alkylthio group of carbon numbers 1-6, the alkyl halide radical of carbon numbers 1-6, The halogenation alkoxyl group of carbon numbers 1-6, the halogenation alkylthio group of carbon numbers 1-6, they are the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-6, the mercapto alkyl group of carbon numbers 1-6, the hydroxy alkoxyl group of carbon numbers 1-6, the mercapto alkylthio group of carbon numbers 1-6, the aryl group of carbon numbers 6-10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-11.

[0050] Moreover, the compound which has at least a kind of structure chosen from the group which consists of structure expressed with either of following type (9) - (12) as a base resolvability compound can be mentioned. These compounds are independent or can use two or more sorts together.

[0051]

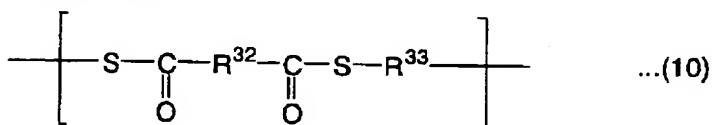
[Formula 27]



[0052] (In a formula (9), R<sup>26</sup> is an alkylene group, an aralkylene group, or an arylene radical, R<sup>27</sup> is an alkylene group, an aralkylene group, an arylene radical, an alkylene arylene alkylene group, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group, and R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, and R<sup>31</sup> are a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, or a thio alkyl group independently, respectively, and i and j are 0 or 1 independently, respectively.)

[0053]

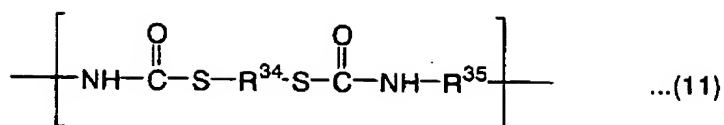
[Formula 28]



[0054] (In a formula (10), R<sup>32</sup> is an alkylene group, an aralkylene group, or an arylene radical, and R<sup>33</sup> is an alkylene group, an aralkylene group, an arylene radical, an alkylene arylene alkylene group, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group.)

[0055]

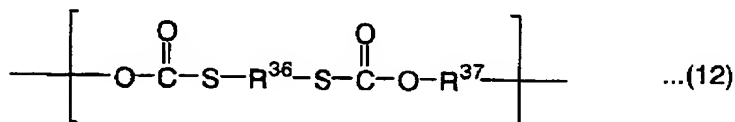
[Formula 29]



[0056] (In a formula (11), R34 and R35 are an alkylene group, an aralkylene group, an arylene radical, an alkylene arylene alkylene group, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group independently, respectively.)

[0057]

[Formula 30]

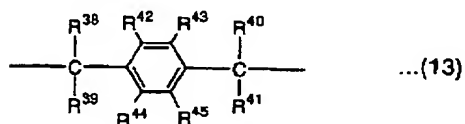


[0058] (In a formula (12), R36 and R37 are an alkylene group, an aralkylene group, an arylene radical, an alkylene arylene alkylene group, an alkyl silylene radical, or an alkyl germirene group independently, respectively.)

As an alkylene arylene alkylene group of all above, the structure shown by the following type (13) or (14) is mentioned independently, respectively.

[0059]

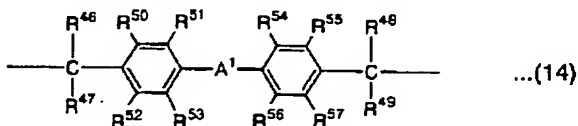
[Formula 31]



[0060] the inside of (13) types, and R38, R39, R40 and R41 — mutually-independent — a hydrogen atom — The chain-like alkyl group of carbon numbers 1-6 or the aryl group of 6-10 is shown. R42, R43, R44, and R45 mutually-independent A hydrogen atom, they are a chlorine atom, a bromine atom, a hydroxyl group, a sulfhydryl group, an alkoxy group, a thio alkyl group, an alkyl ester group, an alkylthio ester group, an aryl group, a cyano group, or a nitro group.

[0061]

[Formula 32]

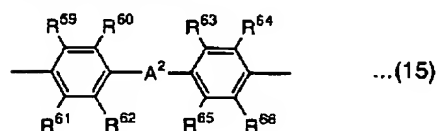


[0062] the inside of (14) types, and R46, R47, R48 and R49 — mutually-independent — a hydrogen atom — The chain-like alkyl group of carbon numbers 1-6 or the aryl group of 6-10 is shown. R50, R51, R52, R53, R54, R55, R56, and R57 mutually-independent A hydrogen atom, A chlorine atom, a bromine atom, a hydroxyl group, a sulfhydryl group, an alkoxy group, a thio alkyl group, An alkyl ester group, an alkylthio ester group, an aryl group, a cyano group, or a nitro group is shown. A1 -S-, -O-, and -SO2-, -CO-, -COO-, -OCOO-, -CH2-, or -C(R58)2- is shown, and R58 is the chain-like alkyl group of carbon numbers 1-6.

[0063] As an arylene radical of all above, the structure shown by the following formula (15) is mentioned independently, respectively.

[0064]

[Formula 33]

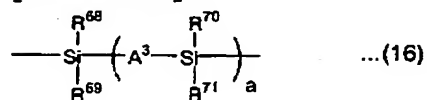


[0065] here — R59-R66 — mutually-independent — a hydrogen atom, a chlorine atom, and a bromine atom — A hydroxyl group, a sulfhydryl group, an alkoxy group, a thio alkyl group, an alkyl ester group, an alkylthio ester group, an aryl group, a cyano group, or a nitro group — being shown — A2 -S-, -O-, and -SO2-, -CO-, -COO-, -OCOO-, -CH2-, or -C(R67)2- is shown, and R67 is the chain-like alkyl group of carbon numbers 1-6.

[0066] As an alkyl silylene radical of all above, the structure shown in the following formula (16) is mentioned mutually-independent.

[0067]

[Formula 34]

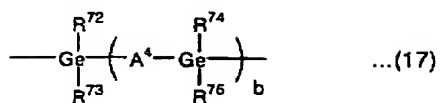


[0068] (Here, R68, R69, R70, and R71 show a hydrogen atom, the chain-like alkyl group of carbon numbers 1-6, or the aryl group of carbon numbers 6-10 mutually-independent, and A3 shows -O-, an alkylene group, or an arylene radical, and a expresses the integer of 0 or 1.)

[0069] As an alkyl germirene group of all above, the structure shown in the following formula (17) is mentioned mutually-independent.

[0070]

[Formula 35]



[0071] (Here, R72, R73, R74, and R75 show a hydrogen atom, the chain-like alkyl group of carbon numbers 1-6, or the aryl group of carbon numbers 6-10 mutually-independent, and A4 shows -O-, an alkylene group, or an arylene radical, and b expresses the integer of 0 or 1.)

[0072] The above-mentioned formula (16) and the alkylene group in (17) The straight chain to 1-10, branching, or an annular alkylene group has a desirable carbon number independently respectively. For example, methylene, 1, 2-ethylene, 1, 3-trimethylene, 1, 10-deca methylene, etc. can be mentioned. Furthermore, these hydrogen atoms may be permuted by for example, a chlorine atom, a bromine atom, a hydroxyl group, a sulfhydryl group, an alkoxy group, a thio alkyl group, the alkyl ester group, the alkylthio ester group, the aryl group, or the cyano group.

[0073] As an alkyl group of the alkyl group of all above, an alkoxy group, a thio alkyl group, an alkyl ester group, and an alkylthio ester group, mutually-independent, the straight chain to 1-10, branching, or an annular alkyl group has a desirable carbon number, and these hydrogen atoms may be permuted by a chlorine atom, a bromine atom, a hydroxyl group, a sulfhydryl group, an alkoxy group, a thio alkyl group, the alkyl ester group, the alkylthio ester group, the aryl group, or the cyano group.

[0074] As an aryl group of all above, a phenyl group, a naphthyl group, an anthracenyl group or biphenyl radicals, and these hydrogen atoms can mention what was permuted by a chlorine atom, a bromine atom, a hydroxyl group, a sulfhydryl group, an alkoxy group, a thio alkyl group, the alkyl ester group, the alkylthio ester group, the cyano group, or the nitro group mutually-independent.

[0075] The above (6) Even if the chain-like alkyl group of the carbon numbers 1-6 in -1 and (8) is a straight chain-like, it may branch, for example, it can mention a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, a neopentyl radical, n-hexyl group, a TEKISHIRU radical, etc.

[0076] Even if the alkoxyl group of carbon numbers 1-6 is a straight chain-like, it may branch, for example, it can mention a methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, i-propoxy group, an n-butoxy radical, an i-butoxy radical, a sec-butoxy radical, a t-butoxy radical, an n-pentyloxy radical, a neopentyl oxy-radical, an n-hexyloxy radical, a TEKISHIRU oxy-radical, etc.

[0077] The alkylthio group of carbon numbers 1-6 may be a straight chain-like, may be branched-chain, for example, can mention a methylthio radical, an ethyl thio radical, n-propyl thio radical, i-propyl thio radical, n-butyl thio radical, i-butyl thio radical, a sec-butyl thio radical, t-butyl thio radical, n-pentyl thio radical, a neopentyl thio radical, n-hexyl thio radical, a TEKISHIRUCHIO radical, etc.

[0078] As an alkyl halide radical of carbon numbers 1-6 For example, a trifluoromethyl radical, a pentafluoro ethyl group, a heptafluoro propyl group, A chloro methyl group, 2-chloro ethyl group, 3-chloropropyl radical, 1-chloro methylethyl radical, 4-chlorobutyl radical, 2-chloro methylpropyl radical, 5-chloro pentyl radical, 3-chloro methylbutyl radical, 2-chloro ethyl propyl group, 6-chloro hexyl group, 3-chloro methyl pentyl radical, 4-chloro methyl pentyl radical, 2-chloro ethyl butyl, A bromomethyl radical, 2-BUROMO ethyl group, 3-BUROMO propyl group, 1-bromomethyl ethyl group, 4-BUROMO butyl, 2-bromomethyl propyl group, 5-BUROMO pentyl radical, 3-bromomethyl butyl, 2-BUROMO ethyl propyl group, 6-BUROMO hexyl group, 3-bromomethyl pentyl radical, 4-bromomethyl pentyl radical, 2-BUROMO ethyl butyl, etc. can be mentioned.

[0079] As a halogenation alkoxy group of carbon numbers 1-6 For example, a trifluoro methoxy group, a pentafluoro ethoxy radical, a heptafluoro propoxy group, A chloro methoxy group, 2-chloroethoxy radical, 3-chloro propoxy group, 1-chloro methylethoxy radical, 4-chloro butoxy radical, 2-chloro methyl propoxy group, 5-chloro pentyloxy radical, 3-chloro methyl butoxy radical, 2-chloro ethyl propoxy group, 6-chloro hexyloxy radical, 3-chloro methyl pentyloxy radical, 4-chloro methyl pentyloxy radical, 2-chloro ethyl butoxy radical, A BUROMO methoxy group, 2-bromoethoxy radical, 3-BUROMO propoxy group, 1-bromomethyl ethoxy radical, 4-BUROMO butoxy radical, 2-bromomethyl propoxy group, 5-BUROMO pentyloxy radical, 3-bromomethyl butoxy radical, 2-BUROMO ethyl propoxy group, 6-BUROMO hexyloxy radical, 3-bromomethyl pentyloxy radical, 4-bromomethyl pentyloxy radical, 2-BUROMO ethyl butoxy radical, etc. can be mentioned.

[0080] As a halogenation alkylthio group of carbon numbers 1-6 For example, a trifluoro methylthio radical, a pentafluoro ethyl thio radical, a heptafluoro propyl thio radical, A chloro methylthio radical, 2-chloro ethyl thio radical, 3-chloropropyl thio radical, 1-chloro methylethyl thio radical, 4-chlorobutyl thio radical, 2-chloro methylpropyl thio radical, 5-chloro pentyl thio radical, 3-chloro methylbutyl thio radical, 2-chloro ethyl propyl thio radical, 6-chloro hexyl thio radical, 3-chloro methyl pentyl thio radical, 4-chloro methyl pentyl thio radical, 2-chloro ethyl butyl thio radical, a bromomethyl thio radical, 2-BUROMO ethyl thio radical, 3-BUROMO propyl thio radical, 1-bromomethyl



ethyl thio radical, 4-BUROMO butyl thio radical, 2-bromomethyl propyl thio radical, 5-BUROMO pentyl thio radical, 3-bromomethyl butyl thio radical, 2-BUROMO ethyl propyl thio radical, 6-BUROMO hexyl thio radical, 3-bromomethyl pentyl thio radical, 4-bromomethyl pentyl thio radical, 2-BUROMO ethyl butyl thio radical, etc. can be mentioned.

[0081] As a hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-6, a hydroxymethyl group, 2-hydroxyethyl radical, 3-hydroxypropyl radical, a 1-hydroxy methylethyl radical, 4-hydroxy butyl, a 2-hydroxy methylpropyl radical, a 5-hydroxy pentyl radical, a 3-hydroxy methylbutyl radical, 2-hydroxyethyl propyl group, a 6-hydroxy hexyl group, 3-hydroxymethyl pentyl radical, 4-hydroxymethyl pentyl radical, 2-hydroxyethyl butyl, etc. can be mentioned, for example.

[0082] As a mercapto alkyl group of carbon numbers 1-6, a mercaptomethyl radical, 2-mercapto ethyl group, 3-mercapto propyl group, 1-mercapto methylethyl radical, 4-mercapto butyl, 2-mercapto methylpropyl radical, 5-mercapto pentyl radical, 3-mercapto methylbutyl radical, 2-mercapto ethyl propyl group, 6-mercapto hexyl group, 3-mercaptomethyl pentyl radical, 4-mercaptomethyl pentyl radical, 2-mercapto ethyl butyl, etc. can be mentioned, for example.

[0083] As a hydroxy alkoxyl group of carbon numbers 1-6, a hydroxy methoxy group, a 2-hydroxy ethoxy radical, a 3-hydroxy propoxy group, a 1-hydroxy methylethoxy radical, a 4-hydroxy butoxy radical, 2-hydroxymethyl propoxy group, 5-hydroxypentyloxy radical, 3-hydroxymethyl butoxy radical, 2-hydroxyethyl propoxy group, a 6-hydroxy hexyloxy radical, 3-hydroxymethyl pentyloxy radical, 4-hydroxymethyl pentyloxy radical, 2-hydroxyethyl butoxy radical, etc. can be mentioned, for example.

[0084] As a mercapto alkylthio group of carbon numbers 1-6 For example, a mercapto methylthio radical, 2-mercapto ethyl thio radical, 3-mercapto propyl thio radical, 1-mercaptomethyl ethyl thio radical, 4-mercapto butyl thio radical, 2-mercaptomethyl propyl thio radical, 5-mercapto pentyl thio radical, 3-mercaptomethyl butyl thio radical, 2-mercapto ethyl propyl thio radical, 6-mercapto hexyl thio radical, 3-mercaptomethyl pentyl thio radical, 4-mercaptomethyl pentyl thio radical, 2-mercapto ethyl butyl thio radical, etc. can be mentioned.

[0085] As an aryl group of carbon numbers 6-10, a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a KUMENIRU radical, 1-naphthyl group, etc. can be mentioned, for example.

[0086] As an aralkyl radical of carbon numbers 7-11, benzyl, alpha-methylbenzyl radical, a phenethyl radical, a naphthyl methyl group, etc. can be mentioned, for example.

[0087] The manufacture approach of an acidolysis nature compound of having the structure expressed with above-mentioned formula (1) - (7) in this invention as for

example, a repeat unit is well-known.

[0088] The manufacture approach of a compound of having the structure expressed with the above-mentioned formula (1) is indicated by PolymerBull., 1.199 (1978), JP,62-136638,A, EP225,454 and US806,597, JP,4-303843,A, JP,7-56354,A, etc.

[0089] The manufacture approach of a compound of having the structure expressed with the above-mentioned formula (2) is Macromolecules, 29, 5529 (1996), Polymer It is indicated by 17, 1086 (1976), JP,60-37549,A, etc.

[0090] The manufacture approach of a compound of having the structure expressed with the above-mentioned formula (3) is Electrochem.Soc. and Solid. State Sci.Technol., 133(1) 181 (1986), J.Imaging Sci., 30(2) 59 (1986) and Macromol.Chem., Rapid It is indicated by Commun., 7,121 (1986), etc.

[0091] The manufacture approach of a compound of having the structure expressed with the above-mentioned formula (4) is a U.S. Pat. No. 3,894,253 description, JP,62-190211,A, JP,2-146544,A, Macromol.Chem., 23 and 16 (1957), JP,63-97945,A, and Polymer. It is indicated by Sci., A-1, 8 and 2375 (1970), a U.S. Pat. No. 4,247,611 description, EP41,657, JP,57-31674,A, JP,64-3647,A, JP,56-17345,A, etc.

[0092] The manufacture approach of a compound of having the structure expressed with the above-mentioned formula (5) is Prepr.Eur.Disc. Meet.Polymer It is indicated by Sci., Strasbourg, p106 (1978) and Macromol.Chem., 179, 1689 (1978), etc.

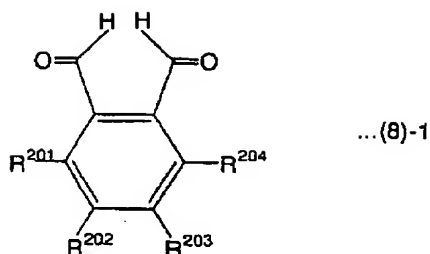
[0093] The manufacture approach of a compound of having the structure expressed with the above-mentioned formula (6) is indicated by a U.S. Pat. No. 3,894,253 description, a U.S. Pat. No. 3,940,507 description, JP,62-190211,A, etc.

[0094] The manufacture approach of a compound of having the structure expressed with the above-mentioned formula (7) J. Am.Chem.Soc., 54 and 1579 (1932), J.Polym.Sci., 29,343 (1958), J. 25 Polym.Sci., PartA, Polym.Chem., 3373 (1958), ((Macromolecules, 25 and 12, 1992), Macromolecules, 20 and 705, 1997), (Macromolecules, 21 and 1925, 1998), Macromol.Chem., Rapid It is indicated by Commun., 11, 83 (1990), etc.

[0095] The compound which has the structure expressed with the above-mentioned formula (8) can manufacture the compound expressed with following type (8)-1 cationic polymerization or by carrying out anionic polymerization under existence of a molecular-weight modifier and in a solvent if needed.

[0096]

[Formula 36]

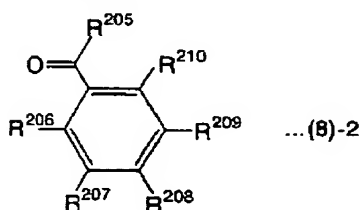


[0097] (Here, the definitions of R201, R202, R203, and R204 are the radical defined by R22, R23, R24, and R25 of a formula (8), and a radical chosen from the same radical.)

[0098] Moreover, the compound expressed with the above-mentioned formula (8) may be the copolymer of the compound expressed with following type (8)-2, the compound expressed with following type (8)-3 and one or more sorts of compounds chosen from the group which consists of other other monomers, and the compound expressed with the above-mentioned formula (8)-1. In this case, the total quantity of the compound expressed with following type (8)-2, the compound expressed with following type (8)-3, and one or more sorts of compounds chosen from the group which consists of other other monomers can be made into the rate below the 100 weight sections to the compound 100 weight section expressed with the above-mentioned formula (8)-1.

[0099]

[Formula 37]

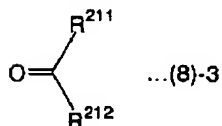


[0100] (Here, R205 a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-10) R206, R207, R208, R209, and R210 mutually-independent A hydrogen atom, The chain-like alkyl group of carbon numbers 1-6, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, A hydroxyl group, a sulfhydryl group, a carboxyl group, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, The alkylthio group of carbon numbers 1-6, the alkyl halide radical of carbon numbers 1-6, The halogenation alkoxy group of carbon numbers 1-6, the halogenation alkylthio group of carbon numbers 1-6, The hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-6, the mercapto alkyl group of carbon numbers 1-6, [ whether the hydroxy alkoxy group of carbon numbers 1-6, the mercapto alkylthio group of carbon numbers 1-6, the aryl group of carbon numbers 6-10, and the aralkyl radical of carbon numbers

7-11 are shown, and ] or it may become together with the carbon atom which R206, R207, R208, R209, and R210 combined any two mutually, and they have combined, and four to 7 membered-ring may be formed.

[0101]

[Formula 38]



[0102] here -- R211 and R212 -- mutually-independent -- a hydrogen atom and the alkyl group of carbon numbers 1-10 -- The alkyl halide radical of carbon numbers 1-10, the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-10, The mercapto alkyl group of carbon numbers 1-10, the aryl group of carbon numbers 6-10, The aralkyl radical of carbon numbers 7-11 and an ethyleneoxy repeat unit The ethyl group of 1-5 (polyethylene glycol), the propyl group (polypropylene glycol) of 1-5 and a repeat unit are mentioned for a propyleneoxy repeat unit, and the ethyl group (polyethylene sulfide) of 1-5 and a repeat unit are mentioned for the propyl group (polypropylene sulfide) of 1-5 etc.

[0103] As other other monomers, for example Glyoxal, succinic aldehyde, Glutaraldehyde, MAREARUDEHIDO, 1, 8-octane dialdehyde, m-phthalaldehyde, p-phthalaldehyde, 2, 3-North America Free Trade Agreement range carboxaldehyde, 2, 3-anthra SENJI carboxaldehyde, 9, 10-anthra SENJI carboxaldehyde, A 4 and 4'-screw benzaldehyde, 2, 5-dimethoxy -1, 4-JIKARUBOKISARUDEHIDO, - (ethylene dioxy) JIBENZU aldehyde, and 2 and 2 '2, 2'-BIFENIRUJI carboxaldehyde, The bis(2-formylphenyl) ether, 6, 6'-dihydroxy -5, 5'-dimethoxy-[1 and 1'-biphenyl]-3, the compound that has two aldehyde groups in the \*\*\*\* monad of 3'-JIKARUBOKISARUDEHIDO, A SARISHIRU aldehyde chromium complex, aluminum formyl acetate, (1, 1', 3', 1'') Terphenyl - 2, 6, 2''6''-tetra-carbaldehyde, 2-hydroxybenzene - The compound which has three or more aldehyde groups is mentioned into the monad like 1, 3, 5-TORIKARUBARUDEHIDO, 1, 2 and 4, and 5-tetrapod (p-formylphenyl) benzene.

[0104] The hydrogen atom of these compounds Moreover, the alkoxyl group of carbon numbers 1-10, The alkyl halide radical of carbon numbers 1-10, the halogenation alkoxyl group of carbon numbers 1-10, The halogenation alkylthio group of carbon numbers 1-10, the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-10, The mercapto alkyl group of carbon numbers 1-10, the hydroxy alkoxyl group of carbon numbers 1-10, The mercapto alkylthio group of carbon numbers 1-10, the aryl group of carbon numbers

6-10, The aralkyl radical of carbon numbers 7-11 and a repeat unit can also use the compound which the ethyl group (polyethylene glycol) of 1-5 and the repeat unit permuted by the propyl group (polypropylene glycol) of 1-5 etc.

[0105] The cationic polymerization and/or anionic polymerization for manufacturing the compound which has the structure expressed with the above-mentioned formula (8) can be performed using an anionic polymerization catalyst, a coordinated-anionic-polymerization catalyst, or a cationic polymerization catalyst. as the example of representation of an anionic polymerization catalyst or a coordinated-anionic-polymerization catalyst -- alkyl metallic-compounds; like sodium and the alkali-metal's-butyl lithium like a lithium -- the tetravalent organotin compound like the amine; ammonium stearate like the alkali-metal alkoxide; n butylamine like the alkali-metal complex compound; sodium methoxide like sodium/naphthalene and diethylamine, the quarternary-ammonium-salt; dibutyltin dilaurate like tetrabutylammonium acetate, tributyltin chloride, and diethyl SUZUJI laurate is mentioned.

[0106] Moreover, as an example of representation of a cationic polymerization catalyst, tin, a titanium tetrachloride, 3 aluminum chlorides, a zinc chloride, a boron trifluoride, a boron-trifluoride diethyl ether, perchloric acid, acetyl perchlorate, p-toluenesulfonic acid, triethyl oxonium tetrafluoroborate, triethylaluminum, a diethylaluminum chloride, etc. are mentioned 4 bromination 4 tin chloride.

[0107] As a polymerization solvent, the halogenated-aromatics hydrocarbon like the aliphatic hydrocarbon; benzene like a hexane, a heptane, and a cyclohexane, toluene, the aromatic hydrocarbon; methylene chloride like a xylene, an ethylene chloride, the halogenated aliphatic hydrocarbon; chlorobenzene like a carbon tetrachloride, and an alt.dichlorobenzene etc. can be used, for example. Only one kind may mix two or more kinds, and may use these organic solvents. As for these organic solvents, it is desirable that dehydration purification is fully carried out.

[0108] It is good to dissolve or distribute homogeneity and to use for it the molecular weight modifier made to live together arbitrarily in case this polymer is manufactured into the system of reaction, and it can use alcohol, a carboxylic acid, etc.

[0109] As alcohol, methyl alcohol, ethyl alcohol, hexyl alcohol, cyclohexyl alcohol, benzyl alcohol, etc. can be used, for example, and a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, a lauric acid, a palmitic acid, a benzoic acid, etc. can be used as a carboxylic acid, for example. The amount of the molecular weight modifier used is adjusted according to the molecular weight of the polymer made into the object etc., and can be determined easily experimentally.

[0110] Although it is preferably set as the temperature between -200 degrees C - 50 degrees C, if the congealing point and the boiling point of an organic solvent are taken into consideration, as for reaction temperature, it is still more desirable in many cases that it is the temperature between -100 degrees C - 30 degrees C. Although especially reaction time is not restricted, it can usually be suitably set up in less than 100 hours. After passing through predetermined polymerization time amount (for example, after it filters the obtained reaction mixture and ion exchange water washes the obtained solid), the compound which has the structure expressed with the above-mentioned formula (8) made into the object is acquirable by carrying out a vacuum drying. In addition, since the hydroxyl group in the molecule end of the hemiacetal mold formed of the above-mentioned polymerization reaction lacks thermal stability a little, it can raise stability by blocking a molecule end according to the approach learned as the blockade approaches of a polyacetal system polymer, such as esterification, etherification, and urethane-izing, if needed.

[0111] Moreover, the manufacture approach of a base resolvability compound of having the structure expressed with above-mentioned formula (9) - (12) as for example, a repeat unit is also well-known.

[0112] The manufacture approach of a compound of having the structure expressed with the above-mentioned formula (9) is Macromol.Chem. and Rapid. It is indicated by Commun., 5,151 (1984), Macromol.Chem., 189 and 2229 (1988), Macromol.Chem., 187 and 2525 (1986), Polym.J., 22,803 (1990), etc.

[0113] The manufacture approach of a compound of having the structure expressed with the above-mentioned formula (10) J. 35 Polym.Sci., 47 and 1523 (1993), J.Appl.Polym.Sci., 85 (1985), J. 22 Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., 1579 (1984), J. It is indicated by Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., 14,655 (1976), J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., 17, 2429 (1979), etc.

[0114] The manufacture approach of a compound of having the structure expressed with the above-mentioned formula (11) is indicated by J.Macromol.Sci.-Chem., A9, 1265 (1975), etc.

[0115] The manufacture approach of a compound of having the structure expressed with the above-mentioned formula (12) is indicated by Polym.Bull., 14 and 85 (1985), Macromol.Chem., 189, 1323 (1988), etc.

[0116] (B) (B) nondegradable compound used for nondegradable compound this invention is stable to an acid or a base, and is an ingredient with high transparency optically preferably. (B) The refractive index of a component can be set up and adjusted to a desirable value by the application at arbitration. The refractive index  $n_B$  of a

compound (B) is smaller than the refractive index  $n_A$  of a resolvability compound (A), and especially its thing that fills especially the relation of the following formula (1) is desirable.

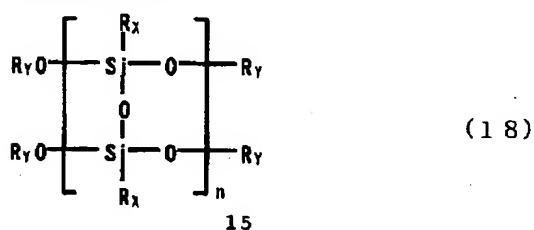
$$n_A \cdot n_B \geq 0.05 \dots (1)$$

[0117] A nondegradable compound (B) is chosen from the group which consists of ladder mold poly silsesquioxane, its hydrolyzate, and its condensate. These can be used as one sort or two sorts or more of mixture.

[0118] As ladder mold poly silsesquioxane, it is the following type (18).

[0119]

[Formula 39]



[0120] (Here,  $R_X$  shows a univalent organic radical,  $R_Y$  shows a hydrogen atom or a univalent organic radical, and even if  $R_X$  and  $R_Y$  are the same, they may differ.) Moreover,  $n$  is a positive integer corresponding to molecular weight.

[0121] In the above-mentioned formula (18), an alkyl group, an aryl group, an allyl group, a glycidyl group, etc. can be mentioned as a univalent organic radical, for example. As an alkyl group, the methyl group, the ethyl group, the propyl group, etc. were mentioned, for example, it is carbon numbers 1-5 preferably, and these alkyl groups may branch also by the shape of a chain here. As an aryl group, a phenyl group, a naphthyl group, a tolyl group, etc. can be mentioned, for example. Furthermore, the hydrogen atom of these alkyl groups, an aryl group, an allyl group, and a glycidyl group may be permuted by halogen atoms, such as a chlorine atom and a bromine atom, a hydroxyl group, a sulfhydryl group, an alkoxy group, the thio alkyl group, the alkyl ester group, the alkylthio ester group, or the aryl group.

[0122] The manufacture approach of a compound of having the structure expressed with the above-mentioned formula (18) is indicated by JP,56-157885,A, JP,57-40526,A, JP,58-69217,A, etc. as these commercial items -- GR-100, GR-650, GR-908, and GR-950 (above, Showa Denko K.K. make) etc. -- it can mention.

[0123] (B) Not only the compound expressed with the above-mentioned formula (18) as a component but also the hydrolyzate and condensate can be used further. The hydrolysis reaction is performed under existence of water and a proper catalyst as following.

[0124] The compound expressed with the above-mentioned formula (18) is specifically dissolved into a suitable organic solvent, and water is added intermittently or continuously in this solution. At this time, you may dissolve or distribute in an organic solvent beforehand, and a catalyst may be dissolved or distributed to underwater [ which is added ].

[0125] Moreover, 0-100 degrees C of temperature for performing a hydrolysis reaction and/or a condensation reaction are usually 15-80 degrees C preferably.

[0126] Although not limited especially as water for performing hydrolysis and/or condensation about the compound expressed with the above-mentioned formula (18), it is desirable to use ion exchange water.

[0127] Moreover, as for the amount of the water used, it is desirable that they are an amount used as 0.25-3 mols per mol [ a total of ] of the alkoxyl group which the compound expressed with the above-mentioned formula (18) has, and the amount which becomes 0.3-2.5 mols especially.

[0128] As a catalyst for performing the hydrolysis and/or condensation of a compound which are expressed with the above-mentioned formula (18), metal chelate compound, an organic acid, an inorganic acid, an organic base, an inorganic base, etc. can be used.

[0129] As an example of the metal chelate compound used as a catalyst TORIETOKISHI monochrome (acetylacetonato) titanium, tree n-propoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, Tree i-propoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, tree n-butoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, Tree sec-butoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, tree t-butoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, Diethoxy bis(acetylacetonato) titanium, G n-propoxy bis(acetylacetonato) titanium, G i-propoxy bis(acetylacetonato) titanium, G n-butoxy bis(acetylacetonato) titanium, G sec-butoxy bis(acetylacetonato) titanium, G t-butoxy bis(acetylacetonato) titanium, Mono-ethoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod n-propoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod i-propoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod n-butoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod sec-butoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod t-butoxy tris (acetylacetonato) titanium, tetrakis (acetylacetonato) titanium,

[0130] TORIETOKISHI monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, tree n-propoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, Tree i-propoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, tree n-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, Tree sec-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, Tree t-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, diethoxy bis(ethyl acetoacetate) titanium, G n-propoxy bis(ethyl acetoacetate) titanium, G i-propoxy bis(ethyl acetoacetate) titanium, G n-butoxy bis(ethyl acetoacetate) titanium, G sec-butoxy bis(ethyl acetoacetate) titanium, G



t-butoxy bis(ethyl acetoacetate) titanium, mono-ethoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod n-propoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod i-propoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod n-butoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod sec-butoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod t-butoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, tetrakis (ethyl acetoacetate) titanium, Titanium chelate compound, such as monochrome (acetylacetonato) tris (ethyl acetoacetate) titanium, bis(acetylacetonato) bis(ethyl acetoacetate) titanium, and tris (acetylacetonato) monochrome (ethyl acetoacetate) titanium;

[0131] A TORIETOKISHI monochrome (acetylacetonato) zirconium, a tree n-propoxy monochrome (acetylacetonato) zirconium, A tree i-propoxy monochrome (acetylacetonato) zirconium, A tree n-butoxy monochrome (acetylacetonato) zirconium, A tree sec-butoxy monochrome (acetylacetonato) zirconium, A tree t-butoxy monochrome (acetylacetonato) zirconium, A diethoxy bis(acetylacetonato) zirconium, a G n-propoxy bis(acetylacetonato) zirconium, A G i-propoxy bis(acetylacetonato) zirconium, A G n-butoxy bis(acetylacetonato) zirconium, a G sec-butoxy bis(acetylacetonato) zirconium, A G t-butoxy bis(acetylacetonato) zirconium, a mono-ethoxy tris (acetylacetonato) zirconium, A Monod n-propoxy tris (acetylacetonato) zirconium, A Monod i-propoxy tris (acetylacetonato) zirconium, A Monod n-butoxy tris (acetylacetonato) zirconium, A Monod sec-butoxy tris (acetylacetonato) zirconium, a Monod t-butoxy tris (acetylacetonato) zirconium, a tetrakis (acetylacetonato) zirconium, [0132] A TORIETOKISHI monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, a tree n-propoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A tree i-propoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A tree n-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A tree sec-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A tree t-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A diethoxy bis(ethyl acetoacetate) zirconium, a G n-propoxy bis(ethyl acetoacetate) zirconium, A G i-propoxy bis(ethyl acetoacetate) zirconium, A G n-butoxy bis(ethyl acetoacetate) zirconium, A G sec-butoxy bis(ethyl acetoacetate) zirconium, A G t-butoxy bis(ethyl acetoacetate) zirconium, A mono-ethoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, a Monod n-propoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A Monod i-propoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A Monod n-butoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A Monod sec-butoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A Monod t-butoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A tetrakis (ethyl acetoacetate) zirconium, a monochrome (acetylacetonato) tris (ethyl acetoacetate) zirconium, Zirconium chelate compounds, such as a bis(acetylacetonato) bis(ethyl acetoacetate) zirconium and a tris (acetylacetonato) monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium;

[0133] Aluminum chelate compounds, such as tris (acetylacetonato) aluminum and tris (ethyl acetoacetate) aluminum, etc. can be mentioned.

[0134] As an example of the organic acid used as a catalyst For example, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, pentanoic acid, a hexanoic acid, oenanthic acid, An octanoic acid, nonoic acid, a decanoic acid, oxalic acid, a maleic acid, a methylmalonic acid, An adipic acid, a sebacic acid, a gallic acid, butanoic acid, a merit acid, an arachidonic acid, 2-ethylhexanoic acid, oleic acid, stearin acid, linolic acid, the Reno Laing acid, A salicylic acid, a benzoic acid, p-aminobenzoic acid, p-toluenesulfonic acid, benzenesulfonic acid, monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, a trichloroacetic acid, trifluoroacetic acid, a formic acid, a malonic acid, a sulfonic acid, a phthalic acid, a fumaric acid, a citric acid, a tartaric acid, etc. can be mentioned.

[0135] As an example of the inorganic acid used as a catalyst, a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, fluoric acid, a phosphoric acid, etc. can be mentioned, for example.

[0136] As an example of the organic base used as a catalyst, a pyridine, a pyrrole, a piperazine, a pyrrolidine, a piperidine, picoline, a trimethylamine, triethylamine, monoethanolamine, diethanolamine, dimethyl monoethanolamine, monomethyl diethanolamine, triethanolamine, a diaza BISHIKU roke run, a diazabicyclo nonane, diazabicycloundecen, tetramethylammonium hydroxide, etc. can be mentioned, for example.

[0137] As an inorganic base used as a catalyst, ammonia, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a barium hydroxide, a calcium hydroxide, etc. can be mentioned, for example.

[0138] In these, it is desirable to use metal chelate compound, an organic acid, or an inorganic acid as a catalyst, and it is titanium chelate compound or an organic acid more preferably.

[0139] these compounds are one-sort independent -- it is -- two or more sorts can be combined and it can use as a catalyst.

[0140] moreover, the compound 100 weight section expressed with the above-mentioned formula (18) which converted the amount of the catalyst used into SiO<sub>2</sub> -- receiving -- usually -- 0.001 - 10 weight section -- it is the range of 0.01 - 10 weight section preferably.

[0141] Furthermore, after performing the hydrolysis and/or condensation of a compound which are expressed with the above-mentioned formula (18), it is desirable to perform clearance processing of the moisture which remains, and the alcohols produced as a reaction by-product. (B) As for the weight average molecular weight, what is 500-500,000 in polystyrene conversion is [ a component ] desirable, what is 500-300,000

is more desirable, and it is used.

[0142] (B) It is more desirable that they are 90 weight sections from 10 weight sections, it is desirable that they are 95 weight sections from 10 weight sections to a total of 100 weight sections of the (A) component and the (B) component, and it is [ as for a component, it is still more desirable that they are 90 weight sections from 20 weight sections, and ] desirable that they are especially 70 weight sections from 20 weight sections. (B) In a case of more than [ 90 weight sections ], when components are below 10 weight sections, a refractive-index change ingredient tends to become weak, and the refractive-index difference acquired tends to become small.

[0143] (C) (C) radiation-sensitive decomposition agent used for radiation-sensitive decomposition agent this invention can be a radiation-sensitive acid generator or a radiation-sensitive base generating agent. In this case, when using a radiation-sensitive acid generator as a (C) radiation-sensitive decomposition agent when using an acidolysis nature polymer as a (A) resolvability polymer, and using a base resolvability polymer as a (A) resolvability polymer, it is desirable to use a radiation-sensitive base generating agent as a (C) radiation-sensitive decomposition agent.

[0144] As the above-mentioned radiation-sensitive acid generator, TORIKURORO methyl-s-triazine, diaryl iodonium salts, triarylsulfonium salts, quaternary ammonium salt, and sulfonates can be used, for example.

[0145] As the above-mentioned TORIKURORO methyl-s-triazine For example, 2, 4, 6-tris (TORIKURORO methyl)-s-triazine, The 2-phenyl -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-chlorophenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(3-chlorophenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(2-chlorophenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-methoxyphenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(3-methoxyphenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(2-methoxyphenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-methylthio phenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(3-methylthio phenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(2-methylthio phenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-methoxy naphthyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(3-methoxy naphthyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(2-methoxy naphthyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-methoxy-beta-styryl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(3-methoxy-beta-styryl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(2-methoxy-beta-styryl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(3, 4, 5-trimethoxy-beta-styryl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-methylthio-beta-styryl)-4,

6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(3-methylthio-beta-styryl)-4,  
 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(3-methylthio-beta-styryl)-4,  
 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-piperonyl -4, 6-bis(TORIKURORO  
 methyl)-s-triazine, 2-[2-(furan-2-IRU) ethenyl]-4, 6-bis(TORIKURORO  
 methyl)-s-triazine, 2-[2-(5-methyl furan-2-IRU) ethenyl]-4, 6-bis(TORIKURORO  
 methyl)-s-triazine, 2-[2-(4-diethylamino-2-methylphenyl) ethenyl]-4, and  
 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine etc. is mentioned.

[0146] As the above-mentioned diaryl iodonium salts, for example Diphenyliodonium tetrafluoroborate, Diphenyliodonium hexafluorophosphonate, diphenyliodonium hexafluoroarsenate, A diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate, diphenyliodonium trifluoroacetate, A diphenyliodonium-p-toluene sulfonate, diphenyliodonium butyl tris (2, 6-difluoro phenyl) borate, Diphenyliodonium hexyl tris (p-chlorophenyl) borate, Diphenyliodonium hexyl tris (3-trifluoro methylphenyl) borate, 4-methoxypheny phenyliodonium tetrafluoroborate, 4-methoxypheny phenyliodonium hexafluorophosphonate, 4-methoxypheny phenyliodonium hexafluoroarsenate, 4-methoxyphenyl phenyliodonium trifluoromethane sulfonate, 4-methoxyphenyl phenyliodonium trifluoroacetate, A 4-methoxypheny phenyliodonium-p-toluene sulfonate, 4-methoxypheny phenyliodonium butyl tris (2, 6-difluoro phenyl) borate, 4-methoxypheny phenyliodonium hexyl tris (p-chlorophenyl) borate, 4-methoxypheny phenyliodonium hexyl tris (3-trifluoro methylphenyl) borate, Bis(4-tert-buthylphenyl) iodonium tetrafluoroborate, Bis(4-tert-buthylphenyl) iodonium hexafluoroarsenate, A bis(4-tert-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, Bis(4-tert-buthylphenyl) iodonium trifluoroacetate, A bis(4-tert-buthylphenyl) iodonium-p-toluene sulfonate, Bis(4-tert-buthylphenyl) iodonium butyl tris (2, 6-difluoro phenyl) borate, Bis(4-tert-buthylphenyl) iodonium hexyl tris (p-chlorophenyl) borate, bis(4-tert-buthylphenyl) iodonium hexyl tris (3-trifluoro methylphenyl) borate, etc. are mentioned.

[0147] As the above-mentioned triarylsulfonium salts For example, triphenylsulfonium tetrafluoroborate, triphenylsulfonium hexafluorophosphonate, Triphenylsulfonium hexafluoroarsenate, a triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate, Triphenylsulfonium trifluoroacetate, a triphenylsulfonium-p-toluene sulfonate, Triphenylsulfonium butyl tris (2, 6-difluoro phenyl) borate, Triphenylsulfonium hexyl tris (p-chlorophenyl) borate, Triphenylsulfonium hexyl tris (3-trifluoro methylphenyl) borate, 4-methoxypheny diphenyl sulfonium tetrafluoroborate, 4-methoxypheny diphenyl sulfonium hexafluorophosphonate, 4-methoxypheny diphenyl sulfonium hexafluoroarsenate, 4-methoxyphenyl diphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate,

4-methoxyphenyl diphenyl sulfonium trifluoroacetate, A 4-methoxypheny diphenyl sulfonium-p-toluene sulfonate, 4-methoxypheny diphenyl sulfonium BUCHIRUTORISU (2, 6-difluoro phenyl) borate, 4-methoxypheny diphenyl sulfonium HEKISHIRUTORISU (p-chlorophenyl) borate, 4-methoxypheny diphenyl sulfonium HEKISHIRUTORISU (3-trifluoro methylphenyl) borate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium tetrafluoroborate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium hexafluorophosphonate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium hexafluoroarsenate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium trifluoroacetate, A 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium-p-toluene sulfonate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium BUCHIRUTORISU (2, 6-difluoro phenyl) borate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium HEKISHIRUTORISU (p-chlorophenyl) borate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium HEKISHIRUTORISU (3-trifluoro methylphenyl) borate, 4-hydroxy-1-NAFUTARENIRU dimethyl sulfonium tetrafluoroborate, 4-hydroxy-1-NAFUTARENIRU dimethyl sulfonium hexafluorophosphonate, 4-hydroxy-1-NAFUTARENIRU dimethyl sulfonium hexafluoroarsenate, A 4-hydroxy-1-NAFUTARENIRU dimethyl sulfonium trifluoromethane sulfonate, 4-hydroxy-1-NAFUTARENIRU dimethyl sulfonium trifluoroacetate, A 4-hydroxy-1-North America Free Trade Agreement RENIRU dimethyl sulfonium-p-toluene sulfonate, 4-hydroxy-1-NAFUTARENIRUJIMECHIRU sulfonium butyl tris (2, 6-difluoro phenyl) borate, 4-hydroxy-1-NAFUTARENIRUJIMECHIRU sulfonium hexyl tris (p-chlorophenyl) borate, 4-hydroxy-1-NAFUTARENIRUJIMECHIRU sulfonium hexyl tris (3-trifluoro methylphenyl) borate, etc. are mentioned.

[0148] As the above-mentioned quaternary ammonium salt, for example Tetramethylammonium tetrafluoroborate, Tetramethylammonium hexafluorophosphonate, tetramethylammonium hexafluoroarsenate, A tetramethylammonium trifluoromethane sulfonate, tetramethylammonium trifluoroacetate, A tetramethylammonium-p-toluene sulfonate, tetramethylammonium butyl tris (2, 6-difluoro phenyl) borate, Tetramethylammonium hexyl tris (p-chlorophenyl) borate, Tetramethylammonium hexyl tris (3-trifluoro methylphenyl) borate, Tetrabutylammonium tetrafluoroborate, tetrabutylammonium hexafluorophosphonate, Tetrabutylammonium hexafluoroarsenate, a tetrabutylammonium trifluoromethane sulfonate, Tetrabutylammonium trifluoroacetate, a tetrabutylammonium-p-toluene sulfonate, Tetrabutylammonium butyl tris (2, 6-difluoro phenyl) borate, Tetrabutylammonium hexyl tris (p-chlorophenyl)

borate, Tetrabutylammonium hexyl tris (3-trifluoro methylphenyl) borate, Benzyl trimethylammonium tetrafluoroborate, benzyl trimethylammonium hexafluorophosphonate, Benzyl trimethylammonium hexafluoroarsenate, a benzyl trimethylammonium trifluoromethane sulfonate, Benzyl trimethylammonium trifluoroacetate, a benzyl trimethylammonium-p-toluene sulfonate, Benzyl trimethylammonium butyl tris (2, 6-difluoro phenyl) borate, Benzyl trimethylammonium hexyl tris (p-chlorophenyl) borate, Benzyl trimethylammonium hexyl tris (3-trifluoro methylphenyl) borate, Benzyl dimethylphenyl ammonium tetrafluoroborate, benzyl dimethylphenyl ammonium hexafluorophosphonate, Benzyl dimethylphenyl ammonium hexafluoroarsenate, A benzyl dimethylphenyl ammonium trifluoromethane sulfonate, Benzyl dimethylphenyl ammonium trifluoroacetate, a benzyl dimethylphenyl ammonium-p-toluene sulfonate, Benzyl dimethylphenyl ammonium BUCHIRUTORISU (2, 6-difluoro phenyl) borate, Benzyl dimethylphenyl ammonium HEKISHIRUTORISU (p-chlorophenyl) borate, Benzyl dimethylphenyl ammonium HEKISHIRUTORISU (3-trifluoro methylphenyl) borate, N-SHINNAMIRIDEN ethyl phenyl ammonium tetrafluoroborate, N-SHINNAMIRIDEN ethyl phenyl ammonium hexafluorophosphonate, N-SHINNAMIRIDEN ethyl phenyl ammonium hexafluoroarsenate, N-SHINNAMIRIDENECHIRU phenyl ammonium trifluoromethane sulfonate, N-SHINNAMIRIDEN ethyl phenyl ammonium trifluoroacetate, An N-SHINNAMIRIDEN ethyl phenyl ammonium-p-toluene sulfonate, N-SHINNAMIRIDENECHIRUFENIRU ammonium butyl tris (2, 6-difluoro phenyl) borate, N-SHINNAMIRIDENECHIRUFENIRU ammonium hexyl tris (p-chlorophenyl) borate, N-SHINNAMIRIDENECHIRUFENIRU ammonium hexyl tris (3-trifluoro methylphenyl) borate, etc. are mentioned.

[0149] As the above-mentioned sulfonates, for example alpha-hydroxymethyl benzoin-p-toluenesulfonic-acid ester, alpha-hydroxymethyl benzoin-trifluoro methansulfonic acid ester, alpha-hydroxymethyl benzoin-methansulfonic acid ester, pyrogallol-Tori (p-toluenesulfonic acid) ester, Pyrogallol-Tori (trifluoro methansulfonic acid) ester, pyrogallol-Tori methansulfonic acid ester, 2, 4-dinitro benzyl-p-toluenesulfonic-acid ester, 2, 4-dinitro benzyl-trifluoro methansulfonic acid ester, 2, 4-dinitro benzyl-methansulfonic acid ester, 2, 4-dinitro benzyl -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2, 6-dinitro benzyl-p-toluenesulfonic-acid ester, 2, 6-dinitro benzyl-trifluoro methansulfonic acid ester, 2, 6-dinitro benzyl-methansulfonic acid ester, 2, 6-dinitro benzyl -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2-nitrobenzyl-p-toluenesulfonic-acid ester, 2-nitrobenzyl-trifluoro methansulfonic acid

ester, 2-nitrobenzyl-methansulfonic acid ester, 2-nitrobenzyl -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 4-nitrobenzyl-p-toluenesulfonic-acid ester, 4-nitrobenzyl-trifluoro methansulfonic acid ester, 4-nitrobenzyl-methansulfonic acid ester, 4-nitrobenzyl -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, N-hydronalium KISHINA phthalimide-p-toluenesulfonic-acid ester, N-hydronalium KISHINA phthalimide-trifluoro methansulfonic acid ester, N-hydronalium KISHINA phthalimide-methansulfonic acid ester, N-hydroxy-5-norbornene -2, 3-dicarboxyimide-p-toluenesulfonic-acid ester, N-hydroxy-5-norbornene -2, 3-dicarboxyimide-trifluoro methansulfonic acid ester, N-hydroxy-5-norbornene -2, 3-dicarboxyimide-methansulfonic acid ester, 2, 4, 6, 3', 4', and 5 - ' - hexa hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 1 and 1, 1-Tori (p-hydroxyphenyl) ethane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, etc. are mentioned.

[0150] As TORIKURORO methyl-s-triazine, among these compounds 2-(3-chlorophenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-methoxyphenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-methylthio phenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-methoxy-beta-styryl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-piperonyl -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-[2-(furan-2-IRU) ethenyl]-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine,

[0151] As diaryl iodonium salts, they are diphenyliodonium trifluoroacetate, a diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate, 4-methoxyphenyl phenyliodonium trifluoromethane sulfonate, or 4-methoxyphenyl phenyliodonium trifluoroacetate.;

[0152] As triarylsulfonium salts, they are a triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate, triphenylsulfonium trifluoroacetate, 4-methoxyphenyl diphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate, 4-methoxyphenyl diphenyl sulfonium trifluoroacetate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate, or 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium trifluoroacetate.;

[0153] As quaternary ammonium salt, tetramethylammonium butyl tris (2, 6-difluoro phenyl) borate, Tetramethylammonium hexyl tris (p-chlorophenyl) borate, Tetramethylammonium hexyl tris (3-trifluoro methylphenyl) borate, Benzyl dimethylphenyl ammonium BUCHIRUTORISU (2, 6-difluoro phenyl) borate, Benzyl dimethylphenyl ammonium HEKISHIRUTORISU (p-chlorophenyl) borate, benzyl dimethylphenyl ammonium HEKISHIRUTORISU (3-trifluoro methylphenyl) borate;

[0154] As sulfonates, 2, 6-dinitro benzyl-p-toluenesulfonic-acid ester, 2, 6-dinitro benzyl-trifluoro methansulfonic acid ester, N-hydronalium KISHINA

phthalimide-p-toluenesulfonic-acid ester, and N-hydronalium KISHINA phthalimide-trifluoro methansulfonic acid ester can be mentioned as a respectively desirable thing.

[0155] As the above-mentioned radiation-sensitive base generating agent, what is indicated by JP,4-330444,A, "macromolecule" p242-248, 46 No. 6 (1997), the U.S. Pat. No. 5,627,010 official report, etc. is used suitably. However, if a base occurs by the exposure of a radiation as a function, it will not be limited to these.

Unavailable this document paragraphs [0156] to [0290].

[Example] Hereafter, although the example of this invention is explained, this invention is not limited to these.

[0291] Moreover, the polystyrene equivalent weight average molecular weight of a polymer was measured using GPC chromatograph SYSTEM-21 by Showa Denko K.K. below.

[0292] (A) It taught the reaction container which carried out the nitrogen purge of the o-phthalaldehyde 50 weight section and the tetrahydrofuran 500 weight section to the flask of example of synthetic example composition 11L of a component as a monomer, and cooled at -78 degrees C. The n-hexane solution 1.0 weight section of n-butyl lithium (1.5 mols/(l.)) was added to this, and it agitated under 48-hour cooling at -78 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0293] Where the acetic-anhydride 0.8 weight section and the pyridine 0.6 weight section are cooled, in addition, stirring was succeedingly performed in the obtained reaction solution at -78 degrees C for 2 hours. Reaction mixture was supplied to the ion exchange water of 5L in 10 minutes after condensing to 100ml with 60-degree C heating under reduced pressure. The sludge was made to remelt in the tetrahydrofuran 50 weight section, reprecipitation purification was carried out with the ion exchange water of 5L, the vacuum drying was performed at 50 degrees C, and the compound (A-1) of 45 weight sections was obtained. The weight average molecular weight of the obtained compound was 26,000.

[0294] It taught the reaction container which carried out the nitrogen purge of the o-phthalaldehyde 45 weight section, the benzaldehyde 5 weight section, and the tetrahydrofuran 500 weight section to the flask of synthetic example 21L as a monomer, and cooled at -78 degrees C. The n-hexane solution 1.0 weight section of n-butyl lithium



(1.5 mols/(l.)) was added to this, and it agitated under 48-hour cooling at -78 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Where the acetic-anhydride 0.8 weight section and the pyridine 0.6 weight section are cooled, in addition, stirring was succeedingly performed in the obtained reaction solution at -78 degrees C for 2 hours. It supplied to the ion exchange water of 5L continuously in 10 minutes after condensing the whole quantity to 100ml with 60-degree C heating under reduced pressure of reaction mixture. The sludge was made to remelt in the tetrahydrofuran 50 weight section, reprecipitation purification was carried out with the ion exchange water of 5L, the vacuum drying was performed at 50 degrees C, and the compound (A-2) of 43 weight sections was obtained. The weight average molecular weight of the obtained compound was 15,000.

[0295] They are the o-phthalaldehyde 45 weight section and glutaraldehyde as a monomer to the flask of synthetic example 31L. Five weight sections and the tetrahydrofuran 500 weight section were taught to the reaction container which carried out the nitrogen purge, and it cooled at -78 degrees C. The n-hexane solution 1.0 weight section of n-butyl lithium (1.5 mols/(l.)) was added to this, and it agitated under 48-hour cooling at -78 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Where the acetic-anhydride 0.8 weight section and the pyridine 0.6 weight section are cooled, in addition, stirring was succeedingly performed in the obtained reaction solution at -78 degrees C for 2 hours. It supplied to the ion exchange water of 5L continuously in 10 minutes after condensing the whole quantity to 100ml with 60-degree C heating under reduced pressure of reaction mixture. The sludge was made to remelt in the tetrahydrofuran 50 weight section, reprecipitation purification was carried out with the ion exchange water of 5L, the vacuum drying was performed at 50 degrees C, and the compound (A-3) of 45 weight sections was obtained. The weight average molecular weight of the obtained compound was 20,000.

[0296] It taught the reaction container which carried out the nitrogen purge of the 4-chloro-o-phthalaldehyde 25 weight section and the methylene chloride 500 weight section to the flask of synthetic example 41L as a monomer, and cooled at -78 degrees C. The boron-trifluoride ether complex 0.1 weight section was added to this, and it agitated under 48-hour cooling at -78 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Where the acetic-anhydride 0.8 weight section and the pyridine 0.6 weight section are cooled, in addition, stirring was succeedingly performed in the obtained reaction solution at -78 degrees C for 2 hours. It supplied to the ion exchange water of 3L continuously in 5 minutes after condensing the whole quantity to 50ml with 60-degree C heating under reduced pressure of reaction mixture. The sludge was made to remelt in the

tetrahydrofuran 30 weight section, reprecipitation purification was carried out with the ion exchange water of 3L, the vacuum drying was performed at 50 degrees C, and the compound (A-4) of 46 weight sections was obtained. The weight average molecular weight of the obtained compound was 48,000.

[0297] It taught the reaction container which carried out the nitrogen purge of the 4-BUROMO-o-phthalaldehyde 25 weight section and the methylene chloride 500 weight section to the flask of synthetic example 51L as a monomer, and cooled at -78 degrees C. The boron-trifluoride ether complex 0.1 weight section was added to this, and it agitated under 48-hour cooling at -78 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Where the acetic-anhydride 0.8 weight section and the pyridine 0.6 weight section are cooled, in addition, stirring was succeedingly performed in the obtained reaction solution at -78 degrees C for 2 hours. It supplied to the ion exchange water of 3L continuously in 5 minutes after condensing the whole quantity to 50ml with 60-degree C heating under reduced pressure of reaction mixture. The sludge was made to remelt in the tetrahydrofuran 30 weight section, reprecipitation purification was carried out with the ion exchange water of 3L, the vacuum drying was performed at 50 degrees C, and the compound (A-5) of 47 weight sections was obtained. The weight average molecular weight of the obtained compound was 53,000.

[0298] It taught the reaction container which carried out the nitrogen purge of the o-phthalaldehyde 50 section and the tetrahydrofuran 500 section to the flask of synthetic example 61L as a monomer, and cooled at -78 degrees C. To this, it is n-hexane solution of n-butyl lithium (1.5 mols/(l.)). The 0.2 sections were added and it agitated under 48-hour cooling at -78 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Where the acetic-anhydride 0.8 weight section and the pyridine 0.6 weight section are cooled, in addition, stirring was succeedingly performed in the obtained reaction solution at -78 degrees C for 2 hours. It supplied to the ion exchange water of 5L continuously in 10 minutes after condensing the whole quantity to 100ml with 60-degree C heating under reduced pressure of reaction mixture. The sludge was made to remelt in the tetrahydrofuran 50 weight section, reprecipitation purification was carried out with the ion exchange water of 5L, the vacuum drying was performed at 50 degrees C, and the 45g compound (A-6) was obtained. The weight average molecular weight of the obtained compound was 110,000.

[0299] The 500ml three-neck flask was made to dissolve 1, 4-benzenethiolg [ 33.05 ] and 1, and 4-JI (2-nitro vinyl) benzene 66.06g in N-methyl pyrrolidone 100g under synthetic example 7 argon atmosphere. The solution made to dissolve N-methyl morpholine 1.55g in N-methyl pyrrolidone 10g was thrown into this over 1 hour under ice-cooling, stirring.

Reaction mixture was left at the room temperature after charge termination, and the polymerization was performed over 24 hours. The tetrahydrofuran-methanol performed reprecipitation purification twice after polymerization termination. The vacuum drying was performed for the depositing polymer at 50 degrees C the back according to \*\*, and the 72.80g compound (A-7) was obtained. The weight average molecular weight of the obtained compound was 5,800.

[0300] The thing which made 150ml chloroform dissolve terephthalic-acid chloride 49.84g in a 500ml three-neck flask under synthetic example 8 argon atmosphere, and made 150ml ion exchange water dissolve 1 and 4-benzenethiol 33.05g and 16.83g of potassium hydroxides there was added and stirred, and interfacial polycondensation was performed. After reacting for 6 hours, the tetrahydrofuran-methanol performed reprecipitation purification twice. The vacuum drying was performed for the depositing polymer at 50 degrees C the back according to \*\*, and the 61.28g compound (A-8) was obtained. The weight average molecular weight of the obtained compound was 27,600.

[0301] The 500ml three-neck flask was made to dissolve Djibouti rutin dichloride 0.12g in dimethyl sulfoxide 200g under synthetic example 9 argon atmosphere as 1 and 4-benzenethiol 33.05g, p-phenylene diisocyanate 48.04g, and a catalyst. After charge termination, reaction mixture was heated so that it might become 60 degrees C, and the polymerization was performed over 24 hours. The tetrahydrofuran-methanol performed reprecipitation purification twice after polymerization termination. The vacuum drying was performed for the depositing polymer at 50 degrees C the back according to \*\*, and the 66.50g compound (A-9) was obtained. The weight average molecular weight of the obtained compound was 15,000.

[0302] It is 4-nitro to the three-neck flask of 1L under synthetic example 10 argon atmosphere. The thing which dissolved 1 and 3-FENIRI range chloro formate 92.42g in 400ml chloroform, and made 200ml ion exchange water dissolve 1 and 4-benzenethiol 33.05g and 16.83g of potassium hydroxides there was added and stirred, and interfacial polycondensation was performed. After reacting for 6 hours, the tetrahydrofuran-methanol performed reprecipitation purification twice. The vacuum drying was performed for the depositing polymer at 50 degrees C the back according to \*\*, and the 83.61g compound (A-10) was obtained. The weight average molecular weight of the obtained compound was 32,000.

[0303] The 500ml three-neck flask was made to dissolve 49.84g of terephthalic acids, and phenylmethyl dichlorosilane 57.34g in N-methyl pyrrolidone 200g under synthetic example 11 argon atmosphere. The solution made to dissolve pyridine 23.73g in N-methyl pyrrolidone 50g was thrown into this over 1 hour under ice-cooling, stirring.

Reaction mixture was heated at 60 degrees C after charge termination, and the polymerization was performed over 24 hours. After polymerization termination, pour reaction mixture into the methanol of 2L, settled it, and it was made to dissolve in 200ml N-methyl pyrrolidone again, it supplied to the methanol of 2L, and reprecipitation purification was performed. The vacuum drying was performed for the depositing polymer at 50 degrees C the back according to \*\*, and the 70.80g compound (A-11) was obtained. The weight average molecular weight of the obtained compound was 26,000.

[0304] The 500ml three-neck flask was made to dissolve benzaldehyde dimethyl acetal 45.66g and methoxy hydroquinone 42.04g in diethylene-glycol ethyl methyl ether 100g under synthetic example 12 argon atmosphere. Diethylene-glycol ethyl methyl ether 10g was made to dissolve 0.06g of p-toluenesulfonic acid here, and it added, and subsequently 130 degrees C performed the polymerization at 100 degrees C for 1 hour for 8 hours, stirring. At this time, the methanol produced by the reaction performed the polymerization, distilling off under reduced pressure. After polymerization termination, pour reaction mixture into the methanol of 2L, settled it, and it was made to dissolve in 100ml diethylene-glycol ethyl methyl ether again, it supplied to the methanol of 2L, and reprecipitation purification was performed. The vacuum drying was performed for the depositing polymer at 50 degrees C the back according to \*\*, and the 47.93g compound (A-12) was obtained. The weight average molecular weight of the obtained compound was 5,800.

[0305] It taught the reaction container which carried out the nitrogen purge of 50g of o-phthalaldehydes, and the tetrahydrofuran 500g to the flask of synthetic example 131L as a monomer, and cooled at -78 degrees C. tert-butoxy potassium 41.83g was added to this, and it agitated under 48-hour cooling at -78 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Where 45.67g of acetic anhydrides and pyridine 35.38g are cooled, in addition, stirring was succeedingly performed in the obtained reaction solution at -78 degrees C for 2 hours. It was made to dissolve in the ethyl acetate of 1L after condensing to 100ml with 60-degree C heating under reduced pressure of reaction mixture, and ion exchange water performed washing 3 times, after condensing ethyl acetate, the vacuum drying was performed at 50 degrees C, and the 45g compound (A-13) was obtained. In <sup>1</sup>H-NMR, the ratio of the integral ratio of the proton of the tert-butyl origin of 1.2 to 1.3 ppm and the proton of the 7.2 to 7.7 ppm aromatic series origin to an initiator and a monomer of the obtained compound (A-13) was the thing of 1 to 1.

[0306] The thing which made 150ml chloroform dissolve terephthalic-acid chloride

49.84g in a 500ml three-neck flask under synthetic example 14 argon atmosphere, and made 150ml ion exchange water dissolve 1 and 4-benzenethiol 33.05g and 16.83g of potassium hydroxides there was added and stirred, and interfacial polycondensation was performed. After reacting for 4 hours, the tetrahydrofuran-methanol performed reprecipitation purification twice. The vacuum drying was performed for the depositing compound at 50 degrees C the back according to \*\*, and the 56.55g compound (A-14) was obtained. The weight average molecular weight of the obtained compound was 7,600.

[0307] As an example 1 (A) component, with the compound (A-1) 40 weight section, as a (B) component The ladder-like poly silsesquioxane GR650 (Showa Denko Make, weight average molecular weight 8,200) 60 weight section, (C) After dissolving the 2-(4-methoxyphenyl)-4 and 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine 1 weight section in the diethylene-glycol methylethyl ether as a component so that the whole solid content concentration may become 20% of the weight, It filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the solution containing a radiation-sensitive refractive-index variability constituent was prepared.

[0308] After using the spinner on the <formation of paint film> silicon substrate and applying the above-mentioned solution, prebake was carried out on the hot plate for 2 minutes at 90 degrees C, and the paint film of a radiation-sensitive refractive-index variability constituent was formed.

<Radiation irradiation processing> The refractive-index pattern with a thickness of 3.0 micrometers which performs radiation irradiation processing with the optimal depth of focus at light exposure 20 mJ/cm<sup>2</sup> with a NSR1505i6A reduced-projection-exposure machine (NIKON Make, NA=0.45, lambda= 365nm), carries out BEKU after exposure for 2 minutes at 120 degrees C to the obtained paint film, and subsequently has a refractive-index difference in the radiation irradiation section, and radiation the non-irradiated section on a hot plate in it was formed. Hereafter, "low refractive-index section" radiation the non-irradiated section is called "high refractive-index section" for the radiation irradiation section about the refractive-index pattern formed here.

[0309] It is Auto about the refractive index of the high refractive-index section on the silicon substrate in a <measurement of refractive index> room temperature, and each low refractive-index section. EL IV NIR It measured by 633nm using the III (Rudolf research company make) ellipsometer. A result is shown in a table 1.

Except having used the glass substrate "Corning 1737 (Corning, Inc. make)" instead of the <assessment of transparency> silicon substrate, it carried out like the above and the glass substrate in which the refractive-index pattern was formed on the front face was

obtained. Subsequently, the transmission of the obtained glass substrate was measured on the wavelength of 400-800nm using the spectrophotometer "150-20 Mold double beam (Hitachi make)." When the minimum permeability exceeds 95% at this time, permeability is good and, in the case of not more than it, it can be called a defect. A result is shown in a table 1.

[0310] It carried out like the <assessment of crack initiation> above, and the existence of generating of a crack was checked about the silicon substrate in which the refractive-index pattern was formed on the front face, using the scanning electron microscope (a format "S-2000", Hitachi Make). A result is shown in a table 1.

[0311] Light exposure in example 2 radiation-irradiation processing was made into 300 mJ/cm<sup>2</sup>, and also it carried out like the example 1, and a refractive index and transparency were evaluated. A result is shown in a table 1.

[0312] As an example 3 (A) component, the compound (A-1) 70 weight section is used, and it is ladder-like poly silsesquioxane GR650. It evaluated like the example 1 using 30 weight sections except having carried out thickness of the light exposure in radiation irradiation processing, and a refractive-index pattern as given in a table 1. The result was summarized in a table 1.

[0313] As an example 4 (A) component, the compound (A-1) 15 weight section is used, and it is ladder-like poly silsesquioxane GR650. It evaluated like the example 1 using 85 weight sections except having carried out thickness of the light exposure in radiation irradiation processing, and a refractive-index pattern as given in a table 1. The result was summarized in a table 1.

[0314] As an example 5 (A) component, it evaluated like the example 1 except having used the compound (A-2) 40 weight section. The result was summarized in a table 1.

[0315] As an example 6 (A) component, it evaluated like the example 1 except having used the compound (A-3) 40 weight section. The result was summarized in a table 1.

[0316] As an example 7 (A) component, it evaluated like the example 1 except having used the compound (A-4) 40 weight section. The result was summarized in a table 1.

[0317] As an example 8 (A) component, it evaluated like the example 1 except having used the compound (A-5) 40 weight section. The result was summarized in a table 1.

[0318] As an example 9 (C) component, it evaluated like the example 1 except having used the 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate 1 weight section. The result was summarized in a table 1.

[0319] As an example 10 (C) component, it evaluated like the example 1 except having used the diphenyliodonium trifluoroacetate 1 weight section. The result was summarized in a table 1.

[0320]

[A table 1]

	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	露光量 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	屈折率		透明性		クラック 発生
			低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折 率部	
実施例 1	3.0	20	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし
実施例 2	3.0	300	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし
実施例 3	1.0	15	1.42	1.55	99.5%	99.2%	なし
実施例 4	5.0	35	1.42	1.47	96.2%	96.1%	なし
実施例 5	3.0	20	1.42	1.52	99.3%	99.1%	なし
実施例 6	3.0	20	1.42	1.51	99.3%	99.2%	なし
実施例 7	3.0	20	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし
実施例 8	3.0	20	1.42	1.56	99.3%	98.6%	なし
実施例 9	3.0	20	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし
実施例 10	3.0	20	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし

[0321] As an example 11 (A) component, a compound (A-7) as a (B) component with 50 weight sections Ladder-like poly silsesquioxane GR650 50 weight sections, (C) It is 2-benzyl-2-dimethylamino as a component. 1-(4-morpholino phenyl)- After dissolving the butane-1-ON 5 weight section in diethylene-glycol ethyl methyl ether so that the whole solid content concentration may become 20%, It filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the constituent solution was prepared.

[0322] It carried out like the <formation of paint film> example 1.

The NSR1505i6A cutback projection radiation irradiation machine (NIKON Make, NA=0.45,  $\lambda=365\text{nm}$ ) performed radiation irradiation processing to the paint film <PEB processing [ radiation irradiation processing and ]> Obtained with the optimal depth of focus. Subsequently, the refractive-index pattern with a thickness of 3.0 micrometers which has a refractive-index difference in the radiation irradiation section of a refractive-index variability constituent, and radiation the non-irradiated section was formed by performing PEB processing for 2 minutes. The amount of radiation irradiation and PEB processing temperature were indicated to a table 2. Hereafter, "low refractive-index section" radiation the non-irradiated section is called "high refractive-index section" for the radiation irradiation section about the refractive-index pattern formed here. Each of <measurement of a refractive index>, <assessment of transparency>, and <assessment of crack initiation> was performed like the example 1.

[0323] As an example 12 (A) component, the compound (A-8) was evaluated like the example 11 except \*\*\*\* for 50 weight sections. The result was summarized into a table 2.

[0324] As an example 13 (A) component, the compound (A-9) was evaluated like the example 11 except \*\*\*\* for 50 weight sections. The result was summarized into a table 2.

[0325] As an example 14 (A) component, the compound (A-10) was evaluated like the

example 11 except \*\*\*\* for 50 weight sections. The result was summarized into a table 2.

[0326] As an example 15 (B) component, ladder-like poly silsesquioxane GR100 (Showa Denko Make, weight average molecular weight 8,500) was evaluated like the example 11 except having used 50 weight sections. The result was summarized into a table 2.

[0327] As an example 16 (B) component, ladder-like poly silsesquioxane GR908 (Showa Denko Make, weight average molecular weight 9,000) was evaluated like the example 11 except having used 50 weight sections. The result was summarized into a table 2.

[0328] As an example 17 (B) component, ladder-like poly silsesquioxane GR950 (Showa Denko Make, weight average molecular weight 9,200) was evaluated like the example 11 except having used 50 weight sections. The result was summarized into a table 2.

[0329]

[A table 2]

	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	PEB 処理温度 (°C)	屈折率		透明性		クラック 発生
			低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部	
実施例 1 1	80	130	1.42	1.55	99.3%	99.0%	なし
実施例 1 2	80	130	1.42	1.58	98.9%	98.6%	なし
実施例 1 3	80	130	1.42	1.57	99.1%	98.9%	なし
実施例 1 4	80	130	1.42	1.56	99.3%	99.1%	なし
実施例 1 5	80	130	1.49	1.56	99.3%	99.1%	なし
実施例 1 6	80	130	1.55	1.57	99.3%	99.0%	なし
実施例 1 7	80	130	1.56	1.58	99.3%	99.0%	なし

[0330] It is ladder-like poly silsesquioxane GR650 as an example 18 (A) component considering a compound (A-11) as 50 weight sections and a (B) component. 50 weight sections, As a (C) component, and the 2-(4-methoxyphenyl)-4 and 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine 1 weight section After making it dissolve in diethylene-glycol ethyl methyl ether so that the whole solid content concentration may become 20%, it filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the solution of a radiation-sensitive refractive-index variability constituent was prepared.

[0331] After using the spinner on the <formation of \*\* paint film> silicon substrate and applying the above-mentioned solution, prebake was carried out on the hot plate for 2 minutes at 90 degrees C, and the paint film of a radiation-sensitive refractive-index variability constituent was formed.

[0332] The NSR1505i6A cutback projection radiation irradiation machine (NIKON Make, NA=0.45, lambda= 365nm) performed radiation irradiation processing to the paint film which is the <formation of \*\* refractive-index pattern> above, and was made and obtained with the optimal depth of focus at light exposure 50 mJ/cm<sup>2</sup>. Subsequently, the refractive-index pattern with a thickness of 3.0 micrometers which has a



refractive-index difference in the radiation irradiation section, and radiation the non-irradiated section was formed by performing BEKU processing after exposure for 2 minutes at 130 degrees C. Hereafter, "low refractive-index section" radiation the non-irradiated section is called "high refractive-index section" for the radiation irradiation section about the refractive-index pattern formed here.

[0333] It is Auto about each refractive index of the low refractive-index section of the refractive-index pattern formed by the <measurement of \*\* refractive index> above, and the high refractive-index section. EL IV NIR It measured by 633nm using the III (Rudolf research company make) ellipsometer. A result is shown in a table 3.

[0334] The refractive-index pattern was formed on the glass substrate like the above-mentioned \*\* and \*\* except having used the glass substrate "Corning 1737 (Corning, Inc. make)" instead of the <assessment of \*\* transparency> silicon substrate. Hereafter, "low refractive-index section" radiation the non-irradiated section is called "high refractive-index section" for the radiation irradiation section also about the refractive-index pattern on the glass substrate formed here. Subsequently, each transmission of the low refractive-index section and the high refractive-index section was measured on the wavelength of 400-800nm about the glass substrate which has this refractive-index pattern using the spectrophotometer "150-20 Mold double beam (Hitachi Make)." When the minimum permeability exceeds 95% at this time, permeability is good and, in the case of not more than it, it can be called a defect. A result is shown in a table 3.

[0335] Phenyl-glycidyl-ether 150ml (the tetrabutylammonium bromide as a reaction catalyst is contained 0.1 mmol) was heated at 100 degrees C as a <\*\* stabilizing-treatment (D)> component, and after being immersed for 2 minutes at 100 degrees C, ultrapure water washed the refractive-index pattern on the silicon substrate formed here as mentioned above and a glass substrate for 1 minute. Subsequently, Canon Not using the filter, 4.5 mW/cm<sup>2</sup> performed re-exposure processing for 1 minute to the whole pattern surface by PLA-501F, it heated for 10 minutes at 200 degrees C in oven further, and stabilizing treatment of a refractive-index pattern was performed.

[0336] The refractive index of the low refractive-index section and the high refractive-index section was measured like the above-mentioned \*\* about the refractive-index pattern on the silicon substrate which performed stabilizing treatment by the <assessment of \*\* refractive-index and transparency> above. A result is shown in a table 4. Moreover, transparency of the low refractive-index section and the high refractive-index section was measured like the above-mentioned \*\* about the refractive-index pattern on the glass substrate which performed stabilizing treatment.

A result is shown in a table 4.

[0337] It is Canon about the refractive-index pattern on the silicon substrate which performed stabilizing treatment by the <stability assessment of \*\* refractive-index pattern> above, and the refractive-index pattern on a glass substrate. Not using the filter, 4.5mW /of exposure processings for 30 minutes was performed cm to the whole pattern surface 2 by PLA-501F, and acceleration processing of radiation irradiation was carried out. About the refractive-index pattern on the silicon substrate which performed this processing, the refractive index of the low refractive-index section and the high refractive-index section was measured like the above-mentioned \*\*. A result is shown in a table 4. Moreover, transparency of the low refractive-index section and the high refractive-index section was measured like the above-mentioned \*\* about the refractive-index pattern on the glass substrate which performed stabilizing treatment. A result is shown in a table 4.

[0338] The crack existence of a refractive-index pattern was checked like the example 1 about each before and after <assessment of crack initiation before and behind \*\* stabilizing treatment> stabilizing treatment. The result was shown in a table 3 and a table 4.

[0339] As an example 19 (A) component, the temperature of BEKU [ in / for a compound (A-12) / 50 weight \*\*\*\*\* and process \*\* (formation of a refractive-index pattern) ] after exposure was evaluated like the example 18 except having carried out as given in a table 4 in the class and stabilizing treatment temperature of the (D) component. [ in / it carries out as given in a table 3, and / process \*\* (stabilizing treatment) ] The result was summarized into a table 3 and a table 4.

[0340] As an example 20 (A) component, the amount [ in / for a compound (A-1) / 50 weight \*\*\*\*\* and process \*\* (formation of a refractive-index pattern) ] of radiation irradiation was evaluated like the example 18 except having carried out as given in a table 4 in the class and stabilizing treatment temperature of the (D) component. [ in / it carries out as given in a table 3, and / process \*\* (stabilizing treatment) ] The result was summarized into a table 3 and a table 4.

[0341] As an example 21 (A) component, a compound (A-8) as 50 weight sections and a (C) component N-(2-nitro benzyloxycarbonyl) pyrrolidine 5 weight \*\*\*\*\*, The amount of radiation irradiation in process \*\* (formation of a refractive-index pattern) was evaluated like the example 18 except having carried out as given in a table 4 in the class of (D) component [ in / it carries out as given in a table 3, and / process \*\* (stabilizing treatment) ]. The result was summarized into a table 3 and a table 4.

[0342] It evaluated like the example 18 except having carried out the amount of

radiation irradiation in process \*\* (formation of a refractive-index pattern) as given in a table 3, using the 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium TORIFUROROMETAN sulfonate 1 weight section as an example 22 (C) component. The result was summarized into a table 3 and a table 4.

[0343] It evaluated like the example 21 except having carried out the amount of radiation irradiation in example 23 process \*\* (formation of a refractive-index pattern) as given in a table 3. The result was summarized into a table 3 and a table 4.

[0344]

[A table 3]

	屈折率パターン 形成条件		安定化処理前の光学特性				クラック 発生 (安定化 処理前)
	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	PEB 処理温度 (℃)	屈折率		透明性		
			低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部	
実施例 1 8	50	130	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし
実施例 1 9	50	120	1.42	1.55	99.3%	98.7%	なし
実施例 2 0	20	130	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし
実施例 2 1	80	130	1.42	1.58	98.9%	98.6%	なし
実施例 2 2	40	130	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし
実施例 2 3	90	130	1.42	1.58	98.9%	98.6%	なし

[0345]

[A table 4]

	安定化処理条件		安定化処理後の光学特性						クラック発生 (安定化 処理後)	放射線照射時の加速処理後の光学特性			
	(D)成分種	処理温度 (℃)	屈折率		透明性		屈折率			透明性			
			低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部					
実施例 18	D-1	100	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし	1.42	1.53	99.3%	99.0%		
実施例 19	D-2	20	1.42	1.55	99.3%	98.7%	なし	1.42	1.55	99.3%	98.7%		
実施例 20	D-2	20	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし	1.42	1.52	99.3%	99.0%		
実施例 21	D-3	100	1.42	1.58	98.9%	98.6%	なし	1.42	1.58	98.9%	98.6%		
実施例 22	D-1	100	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし	1.42	1.53	99.3%	99.0%		
実施例 23	D-3	100	1.42	1.58	98.9%	98.6%	なし	1.42	1.58	98.9%	98.6%		

[0346] However, in a table 4, the notation of the (D) component expresses the following, respectively.

D-1: phenyl glycidyl ether (10mol% tetrabutylammonium bromide addition)

The 1% water-solution D-3:3-phenoxy propylene sulfide of D-2;p-xylylene diamine (10mol% tetrabutylammonium bromide addition)

[0347] as an example 24 (A) component -- a compound (A-11) -- as 50 weight sections and the (B) component -- ladder-like poly silsesquioxane GR650 (Showa Denko Make --)

2-(4-methoxyphenyl)-4 and 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine as 50 weight sections and a (C) component for weight average molecular weight 8,200 One weight section, As a (D) component, and the bisphenol A diglycidyl ether 10 weight section After making it dissolve in diethylene-glycol ethyl methyl ether so that the whole solid content concentration may become 20%, it filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the solution of a refractive-index variability constituent was prepared. Each assessment of a refractive index and transparency was performed in formation of a paint film, formation of a refractive-index pattern, measurement of a refractive index, assessment of transparency, and a list like the example 18.

[0348] <\*\* stabilizing treatment> The refractive-index pattern on the silicon substrate formed as mentioned above and a glass substrate was heat-treated for 2 minutes at 150 degrees C (temperature to which the (A) component does not cause decomposition etc. and the (A) component and the (D) component react). Subsequently, Canon Not using the filter, 4.5mW /of re-exposure processings for 1 minute was performed cm to the whole pattern surface 2 by PLA-501F, it heated for 10 minutes at 200 degrees C in oven further, and stabilizing treatment of a refractive-index pattern was performed.

[0349] Not using the filter, 4.5 mW/cm<sup>2</sup> performed radiation irradiation for 1 minute to the whole pattern surface by CanonPLA-501F, and it heated for 10 minutes at 200 degrees C in oven further about each refractive-index pattern which performed stabilizing treatment by the <\*\* re-exposure and heat-treatment> above.

[0350] About the refractive-index pattern on <stability assessment after \*\* re-exposure and heat-treatment> re-exposure, and the heat-treated silicon substrate, like the above <measurement of \*\* refractive index>, the refractive index of the low refractive-index section and the high refractive-index section was measured, and the stability of the refractive index to re-exposure and heating was evaluated. Moreover, about the refractive-index pattern on re-exposure and the heat-treated glass substrate, like the above <assessment of \*\* transparency>, transparency of the low refractive-index section and the high refractive-index section was measured, and the stability of the transparency over re-exposure and heating was evaluated. A result is shown in a table 5 and a table 6.

[0351] The crack existence of a refractive-index pattern was checked like the example 1 about each before and after <assessment of crack initiation before and behind \*\* stabilizing treatment> stabilizing treatment. The result was shown in a table 5 and a table 6.

[0352] As an example 25 (A) component, the temperature of BEKU [ in / for a compound (A-12) / 50 weight \*\*\*\*\* and process \*\* (formation of a refractive-index pattern) ] after

exposure was evaluated like the example 24 except having carried out as given in a table 6 in processing temperature [ in / it carries out as given in a table 5, and / process \*\* (stabilizing treatment) ]. The result was summarized into a table 5 and a table 6.

[0353] As an example 26 (A) component, the amount [ in / for a compound (A-13) / 50 weight \*\*\*\*\* and process \*\* (formation of a refractive-index pattern) ] of radiation irradiation was evaluated like the example 24 except having carried out as given in a table 6 in processing temperature [ in / it carries out as given in a table 5, and / process \*\* (stabilizing treatment) ]. The result was summarized into a table 5 and a table 6.

[0354] As an example 27 (A) component, a compound (A-14) as 50 weight sections and a (C) component N-(2-nitro benzyloxycarbonyl) pyrrolidine 5 weight \*\*\*\*\* , The amount of radiation irradiation in process \*\* (formation of a refractive-index pattern) was evaluated like the example 24 except having carried out as given in a table 6 in processing temperature [ in / it carries out as given in a table 5, and / process \*\* (stabilizing treatment) ]. The result was summarized into a table 5 and a table 6.

[0355] As an example 28 (D) component, it is 1 and 4-bis(4, 5-dihydro-2-oxazolyl) benzene. The amount of radiation irradiation in process \*\* (formation of a refractive-index pattern) was evaluated like the example 24 using 10 weight sections except having carried out as given in a table 6 in processing temperature [ in / it carries out as given in a table 5, and / process \*\* (stabilizing treatment) ]. The result was summarized into a table 5 and a table 6.

[0356] As an example 29 (D) component, it is 1 and 4-bis(4, 5-dihydro-2-oxazolyl) benzene. The amount of radiation irradiation in process \*\* (formation of a refractive-index pattern) was evaluated like the example 27 using 10 weight sections except having carried out as given in a table 6 in processing temperature [ in / it carries out as given in a table 5, and / process \*\* (stabilizing treatment) ]. The result was summarized into a table 5 and a table 6.

[0357]

[A table 5]

	屈折率パターン 形成条件		安定化処理前の光学特性				クラック 発生 (安定化 処理前)
	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	PEB 処理温度 (℃)	屈折率		透明性		
			低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部	
実施例 2 4	60	130	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし
実施例 2 5	50	120	1.42	1.55	99.3%	98.6%	なし
実施例 2 6	20	130	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし
実施例 2 7	80	130	1.42	1.58	98.9%	98.6%	なし
実施例 2 8	40	130	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし
実施例 2 9	90	130	1.42	1.58	98.9%	98.6%	なし

[0358]

[A table 6]

	安定化 処理条件	安定化処理後の光学特性				クラック 発生 (安定化 処理後)	放射線照射の加速処理後の光学特性			
	処理温度 (℃)	屈折率		透明性			屈折率		透明性	
		低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部		低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部
実施例 2 4	200	1.42	1.53	99.1%	98.8%	なし	1.42	1.53	99.1%	98.8%
実施例 2 5	140	1.42	1.54	99.1%	98.5%	なし	1.42	1.54	99.1%	98.5%
実施例 2 6	150	1.42	1.52	99.1%	98.8%	なし	1.42	1.52	99.1%	98.8%
実施例 2 7	150	1.42	1.57	98.7%	98.4%	なし	1.42	1.57	98.7%	98.4%
実施例 2 8	150	1.42	1.53	99.1%	98.8%	なし	1.42	1.53	99.1%	98.8%
実施例 2 9	150	1.42	1.57	98.7%	98.4%	なし	1.42	1.57	98.7%	98.4%

[0359] They are 50 weight sections and ladder-like poly silsesquioxane GR650 about a compound (A-11) as an example 30 (A) component. After dissolving the 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium TORIFUROROMETAN sulfonate 1 weight section in diethylene-glycol ethyl methyl ether as 50 weight sections and a (C) component so that the whole solid content concentration may become 20%, it filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the refractive-index variability constituent was prepared.

[0360] After using the spinner on the <formation of paint film> silicon substrate and applying the above-mentioned solution, it prebaked on the hot plate for 2 minutes at 100 degrees C, and the paint film of a refractive-index variability constituent was formed. <Formation of a refractive-index pattern>, <stabilizing treatment>, <measurement of a refractive index>, and <assessment of transparency> were performed like the example 18.

[0361] Each voidage of the low refractive-index section of the refractive-index pattern formed by the <measurement of voidage by the mercury porosimeter> above and the high refractive-index section was measured using the mercury porosimeter (auto pore 9200 by Shimadzu Corp., the 34A of the minimum measurable apertures).

[0362] They are a product made from COULTER, and OMNISORP about hole distribution of the low refractive-index section of the refractive-index pattern formed by the <hole distribution measurement by BJH method> above. 100/360 It measured by the BJH method using SERIES. The number of pores 100nm or more is shown in a table 8.

[0363] In transmission electron microscope observation, the number of with a 10-micrometer diameter [ in / for each diameter measurement of a hole of the low refractive-index section of the refractive-index pattern formed by the <diameter

measurement of hole by electron microscope observation> above and the high refractive-index section / the observation range of arbitration / diameter 100nm or more per two ] holes was measured. <Assessment of crack initiation> was performed like the example 1. The result was shown in a table 7.

[0364] It evaluated like the example 30 except having carried out the class and stabilizing treatment temperature of the (D) component as given in a table 7 as an example 31 (A) component. [ in / for a compound (A-12) / 50 weight \*\*\*\*\* and process \*\* (stabilizing treatment) ] The result was summarized into a table 7 and a table 8.

[0365] As an example 32 (A) component, the amount [ in / for a compound (A-13) / 50 weight \*\*\*\*\* and process \*\* (formation of a refractive-index pattern) ] of radiation irradiation was evaluated like the example 30 except having carried out as given in a table 7 in the class and stabilizing treatment temperature of the (D) component. [ in / it carries out as given in a table 7, and / process \*\* (stabilizing treatment) ] The result was summarized into a table 7 and a table 8.

[0366] As an example 33 (A) component, it evaluated like the example 30 except having carried out the amount [ in / for N-(2-nitro benzyloxycarbonyl) pyrrolidine / 5 weight \*\*\*\*\* and process \*\* (formation of a refractive-index pattern) ] of radiation irradiation as given in a table 7 considering the compound (A-14) as 50 weight sections and a (C) component. The result was summarized into a table 7 and a table 8.

[0367]

[A table 7]

	屈折率パターン 形成条件		安定化処理条件		クラック 発生
	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	PEB 処理温度 (℃)	(D)成分種	処理温度 (℃)	
実施例 3 0	80	100	D-4	80	なし
実施例 3 1	80	100	D-5	20	なし
実施例 3 2	60	100	D-5	20	なし
実施例 3 3	100	100	D-4	80	なし

[0368] However, in a table 7, the notation of the (D) component expresses the following, respectively.

D-4: phenyl glycidyl ether (10mol% tetrabutylammonium bromide addition)

1% water solution of D-5:p-xylylene diamine [0369]

[A table 8]



	屈折率		空隙率		空孔分布	空孔率	透過率	
	低屈折率部	高屈折率部	低屈折率部	高屈折率部	低屈折率部	低屈折率部	低屈折率部	高屈折率部
実施例 3 0	1.31	1.53	27%	0%	0	0	98.5%	98.1%
実施例 3 1	1.30	1.55	29%	0%	0	0	98.5%	98.1%
実施例 3 2	1.27	1.57	37%	0%	0	0	98.5%	98.2%
実施例 3 3	1.33	1.52	21%	0%	0	0	98.2%	97.7%

[0370] Example 34 (production of GI mold optical fiber (1))

(A) As a component, it is [ 50 weight sections and ] ladder-like poly silsesquioxane GR650 as a (B) component about a compound (A-6). 50 weight sections, (C) As a component, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate 1 weight section, Furthermore, as an ultraviolet ray absorbent, the 2-(2-hydroxy - 3, 5-bis(alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl)-2H-benzotriazol 1.5 weight section was dissolved in the methyl ethyl ketone so that the whole solid content concentration might become 70%. It extrudes in 1 m/min after degassing from the exit hole whose aperture is 1.0mm, using this solution as an undiluted solution of a fiber. the fiber injected -- 250mW ultrahigh pressure mercury lamp (the spot cure by USHIO, INC. --) i line illuminance : 6.7 mW/cm<sup>2</sup> so that an optical exposure may be performed for fiber at homogeneity and a fiber may be heated for 5 seconds in 200 degrees C using the ring type light guide made from Japanese Py Eye (bore of 55mm) after that from the perimeter of fiber The fiber was heated having used exposure width of face of an infrared lamp as 10cm.

[0371] Many acids near a fiber front face generated from the (C) component by performing an optical exposure from a perimeter were distributed, and produced GI mold optical fiber of distribution with which it applies to a perimeter from a medial axis, and a refractive index decreases to parabolic by decomposition of the (A) component being further missing from the interior from near a front face with heating, and decreasing gradually. When measured with the interference refractometer, maximum refractive-index difference  $\Delta n$  of a core and a perimeter was 0.09.

[0372] Example 35 (production of GI mold optical fiber (2))

(A) As a component, GI mold optical fiber was produced for the compound (A-5) like the example 34 except \*\*\*\* for 50 weight sections. When measured with the interference refractometer, maximum refractive-index difference  $\Delta n$  of a core and a perimeter was 0.11.

[0373] Example 36 (production of GI mold optical fiber (3))

(C) As a component, it is 2. -(4-methoxypheny)- GI mold optical fiber was produced like the example 34 except having used the bis(4, 6-TORIKURORO methyl)-s-triazine 1

weight section. When measured with the interference refractometer, maximum refractive-index difference  $\Delta n$  of a core and a perimeter was 0.09.

[0374] Example 37 (production of a GRIN lens (1))

The GRIN lens with which it applied to the perimeter from the core, and the refractive index was distributed continuously was obtained by cutting short GI mold optical fiber produced in the examples 34-36.

[0375] Example 38 (production of a GRIN lens (2))

(A) As a component, it is [ 50 weight sections and ] ladder-like poly silsesquioxane GR650 as a (B) component about a compound (A-2). 50 weight sections, (C) As a component, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate 1 weight section, After dissolving the 2-(2-hydroxy - 3, 5-bis(alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl)-2H-benzotriazol 1.5 weight section in a methyl ethyl ketone as an ultraviolet ray absorbent furthermore so that the whole solid content concentration may become 70%, It considered as the disc-like sample with a diameter [ of 2cm ], and a thickness of 5mm with the hotpress under reduced pressure. After irradiation equipment adjusted shutter speed so that it may irradiate with an aperture gradually, it may extract from the wavelength of 365nm irradiated from installation and irradiation equipment 3 in the drawing 2 which can be freely opened and closed before the disc-like sample 1, and the condition which extracted the ultraviolet rays 4 of 2 the illuminance of 30mW/cm, and shut 2 thoroughly in 5 seconds and 2 may be opened as shown in drawing 1 , and it ended an exposure after 5 seconds, it carried out BEKU after exposure for 2 minutes at 120 degrees C The disc-like optical Plastic solid with which a refractive index becomes high continuously to a periphery was acquired from the core by this. The refractive-index difference was 0.08, became a GRIN lens with concave lens ability, and showed the possibility as a lens for nearsightedness spectacles.

[0376] Example 39 (production of a GRIN lens (3))

It carried out like the example 37 preceding paragraph, and the disc-like sample was obtained. It was made the structure in which light carries out incidence to this only from a side face where the cylinder up lower part is shaded, the exposure was performed for 250mW ultrahigh pressure mercury lamp (the spot cure by USHIO, INC., i line illuminance:6.7mW/cm<sup>2</sup>) for 20 seconds using the ring type light guide made from Japanese Py Eye (bore of 55mm), and BEKU after exposure was carried out for 2 minutes at 120 degrees C. The disc-like optical Plastic solid with which a refractive index becomes low continuously to a periphery was acquired from the core by this. The refractive-index difference is 0.08 and obtained the GRIN lens which has convex lens ability.

[0377] Example 40 (production of GI mold optical waveguide)

(A) As a component, it is [ 50 weight sections and ] ladder-like poly silsesquioxane GR650 as a (B) component about a compound (A-2). 50 weight sections, (C) After dissolving the 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate 1 weight section in diethylene-glycol ethyl methyl ether as a component so that the whole solid content concentration may become 40%, It filtered with the membrane filter of 1.0 micrometers of apertures, and the solution (S-1) containing a photosensitive refractive-index variability constituent was prepared. Moreover, the ladder-like poly silsesquioxane GR650 (weight average molecular weight 8,200) 100 weight section currently used of the (B) component and the solution (S-2) made to dissolve the SI-L150(3 Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions make) 1 weight section in diethylene-glycol ethyl methyl ether as a heat acid generator so that the whole solid content concentration may become 40% were prepared.

[0378] After applying the solution (S-2) by the spin coater on the front face of a silicon substrate and drying it for 10 minutes at 70 degrees C first, the exposure was performed for the ultraviolet rays of the wavelength of 365nm, and illuminance 4.0 mW/cm<sup>2</sup> on the whole surface for 5 seconds, and the lower cladding layer with a thickness of 10 micrometers was formed. Next, after having applied the solution (S-1) by the spin coater on the lower cladding layer, making it dry for 10 minutes at 70 degrees C and forming an interlayer with a thickness of 10 micrometers, the ultraviolet rays of the wavelength of 365nm and illuminance 4.0 mW/cm<sup>2</sup> were irradiated for 10 seconds using the photo mask which minced the optical waveguide pattern with a width of face of 4-20 micrometers. Then, BEKU after exposure was carried out for 2 minutes at 120 degrees C. In this case, an unexposed part serves as a core part and the exposure section serves as a flank cladding layer. After having applied the solution (S-2) by the spin coater subsequently besides, making it dry for 10 minutes at 70 degrees C, forming an up cladding layer with a thickness of 10 micrometers and irradiating the ultraviolet rays of the wavelength of 365nm, and illuminance 4.0 mW/cm<sup>2</sup> for 5 seconds on the whole surface, optical waveguide was manufactured by carrying out BEKU after exposure for 2 minutes at 120 degrees C. The rate of optical refraction with a wavelength [ of the cladding layer of the formed upper part, a flank, and the lower part ] of 1550nm was 1.42. On the other hand, the rate of optical refraction with a wavelength [ of a core layer ] of 1,550nm was 1.50, and maximum refractive-index difference  $\Delta n$  was 0.08. The optical waveguide obtained here is including a photo-oxide generating agent also in the upper part and the lower part, and diffusion of the acid generated a little produces the interface of a core layer and an up-and-down cladding layer. Thereby, as for the

interface of a core layer and a cladding layer, refractive-index distribution has produced the upper part, a flank, and the lower part, and the optical waveguide obtained serves as GI mold. Thus, when carrying out incidence of the light with a wavelength of 1,300nm from the end of waveguide and waveguide loss was searched for about the obtained optical waveguide by measuring the quantity of light which carries out outgoing radiation from the other end, they were 0.1 or less dB/cm.

[0379] Example 41 (production of an optical recording medium)

(A) As a component, with 50 weight sections, the compound (A-2) was filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, after dissolving ladder-like poly silsesquioxane GR650 in diethylene-glycol ethyl methyl ether as 50 weight sections and a (C) component as a (B) component so that the whole solid content concentration may become 20% about the 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate 1 weight section, and the solution containing a photosensitive refractive-index variability constituent was prepared. This was applied by the spin coater on the flat polycarbonate substrate deposited by the thickness of 60nm by the sputtering method, the aluminum reflective film was dried for it for 2 minutes at 80 degrees C, and the refractive-index change layer with a thickness of 3.0 micrometers was formed. Then, the wavelength of 365nm performed UV irradiation of 2 for 5 seconds the illuminance of 40mW/cm through the mask of 0.5 micrometers of pitches by track pitch 1.6micrometer, and BEKU after exposure was carried out for 2 minutes at 120 degrees C. The refractive-index difference acquired between the exposure section and an unexposed part by this was 0.08 in 633nm, and was fully able to be read as an optical recording medium.

[0380] Example 42 (production of an optical integrated circuit)

(A) As a component, it is [ 50 weight sections and ] ladder-like poly silsesquioxane GR650 as a (B) component about a compound (A-2). With 50 weight sections, as a (C) component, the 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate 1 weight section was filtered with the membrane filter of 1.0 micrometers of apertures, after making it dissolve in diethylene-glycol ethyl methyl ether so that the whole solid content concentration may become 33%, and the solution containing a photosensitive refractive-index variability constituent was prepared. After applying this by the spin coater on the front face of a glass substrate and making it dry for 10 minutes at 70 degrees C, it let the mask of 100-micrometer width of face pass, the exposure was performed for the ultraviolet rays of 2 for 5 seconds the wavelength of 365nm, and the illuminance of 4.0mW/cm, and BEKU after exposure was carried out for 2 minutes at 120 degrees C. Consequently, the optical integrated circuit which has a 100-micrometer

refractive-index pattern was able to be obtained.

[0381] Example 43 (production of an optical diffraction grid)

The sample of the shape of a 2cmx1cmx10micrometer film was produced using the solution prepared in the example 40. The ultraviolet rays of the wavelength of 365nm and illuminance 4.0 mW/cm<sup>2</sup> were irradiated at this sample. It was made to reflect by having made exposure light into the parallel light 9 from irradiation equipment 8 as the approach of an exposure, with the reflecting plate 7 put on 45 degrees, as shown in drawing 2 , and the sample 5 of the shape of a film on a stage 6 was irradiated. The interference pattern formed from the reflected light and the light irradiated directly is irradiated by the sample. The sample was moved in the direction of an arrow head of drawing at the rate of 1 micrometer/min with the exposure, and the optical diffraction grid which has the period of 0.5 micrometers as a result was obtained.

[0382] Example 44 (production of a hologram)

Dividing the parallel light of the wavelength of 365nm, and illuminance 4.0 mW/cm<sup>2</sup> into two optical paths by the half mirror, one passed the transparent body, it considered as signal light, made it interfere with another reference beam, and irradiated the interference pattern at the same optical Plastic solid as an example 42. By hitting the playback illumination light to the acquired optical Plastic solid, the body image recorded with high resolution has been checked.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In case a lens is formed from the refractive-index variability constituent of this invention, it is the schematic diagram of the equipment for performing an optical exposure.

[Drawing 2] It is the schematic diagram of the equipment for performing the optical exposure at the time of forming a diffraction grating from the refractive-index variability constituent of this invention.

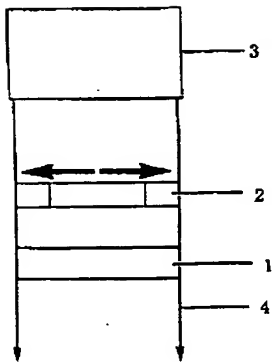
---

## DRAWINGS

---

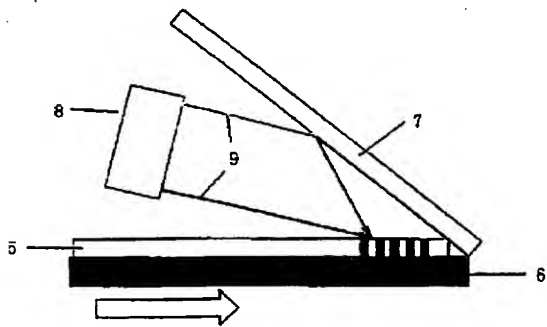
[Drawing 1]

☒ 1



[Drawing 2]

☒ 2



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-246930

(P2003-246930A)

(43)公開日 平成15年9月5日(2003.9.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	2 H 0 4 7
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	2 H 0 4 9
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	2 H 0 5 0
3/00		3/00	B 2 K 0 0 8
審査請求 有 請求項の数17 O L (全 43 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-48210(P2002-48210)

(22)出願日 平成14年2月25日(2002.2.25)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72)発明者 花村 政晴

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 今野 圭二

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74)代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性屈折率変化性組成物および屈折率変化法

(57)【要約】

【課題】 材料の屈折率変化を簡易な方法で行うとともに、厚膜化が可能であり、その変化した屈折率差が十分大きな値となり、しかもその後の使用条件によらずに安定な屈折率パターンや光学材料を与えることができる感放射線性、屈折率変化性組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 分解性化合物、(B) ラダー型ポリシルセスキオキサン、その加水分解物およびその縮合物よりなる群から選ばれ且つ分解性化合物(A)よりも屈折率が低い非分解性化合物、(C) 感放射線分解剤および(D) 安定化剤を含有する感放射線性屈折率変化性組成物。この組成物にパターンマスクを介して放射線を照射することにより、放射線照射部の上記(C)成分および(A)成分が分解し、放射線照射部と放射線未照射部との間に屈折率の差を生じ、屈折率が異なるパターンが形成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分解性化合物、(B) ラダー型ポリシルセスキオキサン、その加水分解物およびその縮合物よりなる群から選ばれ且つ分解性化合物(A)よりも屈折率が低い非分解性化合物、(C) 感放射線分解剤および(D) 安定化剤を含有することを特徴とする、感放射線屈折率変化性組成物。

【請求項2】 放射線照射部の屈折率が放射線未照射部の屈折率と最大差で0.02以上となる、請求項1に記載の組成物。

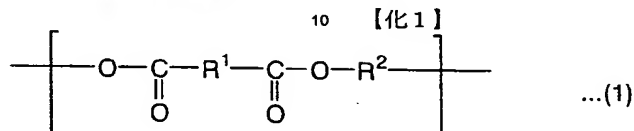
【請求項3】 非分解性化合物(B)の屈折率 $n_B$ が、分解性化合物(A)の屈折率 $n_A$ と下記式(1)：

$$n_A - n_B \geq 0.05 \dots (1)$$

の関係にある、請求項1または2に記載の組成物。

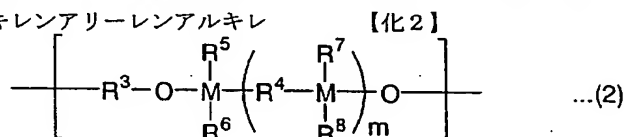
【請求項4】 (A) 分解性化合物が酸分解性化合物であり、そして(C) 感放射線分解剤が感放射線性酸発生剤である、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 (A) 酸分解性化合物が下記式(1)～(8)



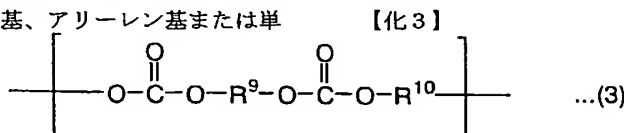
(式(1)において、 $\text{R}^1$ はアルキレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基またはアリーレン基でありそして $\text{R}^2$ はアルキレン基、アルキレンアリーレンアルキレン

基、アリーレン基、アルキルシリレン基またはアルキルゲルミレン基である。)



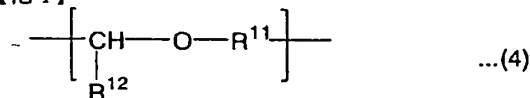
(式(2)において、MはSiまたはGeであり、 $\text{R}^3$ はアルキレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、アリーレン基、アルキルシリレン基またはアルキルゲルミレン基であり、 $\text{R}^4$ は酸素原子、アルキレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、アリーレン基または単

結合であり、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ および $\text{R}^8$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはチオアルキル基でありそしてmは0から2までの整数である。)



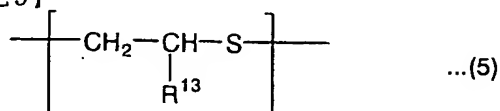
(式(3)において、 $\text{R}^9$ および $\text{R}^{10}$ はそれぞれ独立に、アルキレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、アリーレン基、アルキルシリレン基またはアルキルゲルミレン基である。)

## 【化4】



(式(4)において、 $\text{R}^{11}$ はオキシアルキレン基または単結合でありそして $\text{R}^{12}$ は水素原子、アルキル基、アルキレンアリーレンアルキレン基またはアリール基である。)

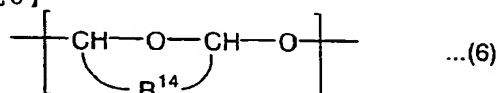
## 【化5】



(式(5)において、 $\text{R}^{13}$ は水素原子、アルキル基またはアリール基である。)

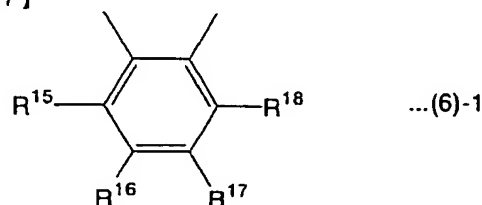
## 【化3】

## 【化6】



(式(6)において、 $\text{R}^{14}$ は、アルキレン基、下記式(6)-1、(6)-2または(6)-3で表される構造である。)

## 【化7】

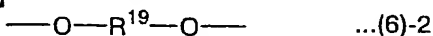


(式(6)-1において、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ および $\text{R}^{18}$ は互いに独立に水素原子、炭素数1～6の鎖状アルキル基、塩素原子、酸素原子、ヨウ素原子、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、炭素数1～6のアルコキシル基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数1～6のハ



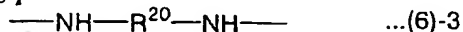
ロゲン化アルキル基、炭素数1～6のハロゲン化アルコキシル基、炭素数1～6のハロゲン化アルキルチオ基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、炭素数1～6のメルカプトアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルコキシル基、炭素数1～6のメルカプトアルキルチオ基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～11のアラルキル基である。)

【化8】



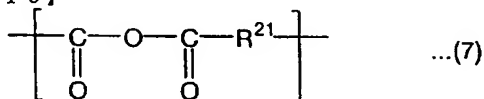
(式(6) - 2において、R<sup>19</sup>はアルキレン基である。)

【化9】



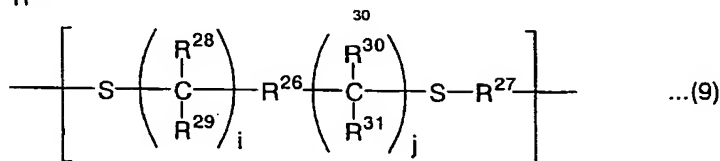
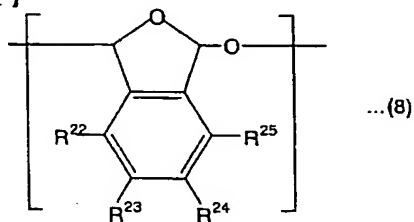
(式(6) - 3において、R<sup>20</sup>はアルキレン基である。)

【化10】



(式(7)において、R<sup>21</sup>はアルキレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基またはアリーレン基である。)

【化11】



(式(9)において、R<sup>26</sup>はアルキレン基、アラルキレン基またはアリーレン基であり、R<sup>27</sup>はアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、アルキレンアリーレン基、アルキルシリレン基またはアルキルゲルミレン基であり、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>およびR<sup>31</sup>はそれぞ

(式(8)において、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>およびR<sup>25</sup>は互いに独立に水素原子、炭素数1～6の鎖状アルキル基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、炭素数1～6のハロゲン化アルコキシ基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、炭素数1～6のメルカプトアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルコキシ基、炭素数1～6のメルカプトアルキルチオ基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～11のアラルキル基である。)のいずれかで表される構造よりなる群から選ばれる少なくとも一種の構造を有する化合物を、少なくとも一種含有する、請求項4に記載の組成物。

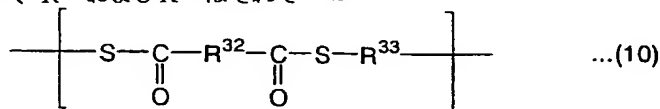
【請求項6】 (A) 分解性化合物が塩基分解性化合物であり、そして(C) 感放射線性分解剤が感放射線性塩基発生剤である、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

20 【請求項7】 (A) 分解性化合物が下記式(9)～(12)

【化12】

れ独立して水素原子、アルキル基、アリーレン基、アルコキシ基またはチオアルキル基でありそしてiおよびjはそれぞれ独立に0または1である。)

【化13】



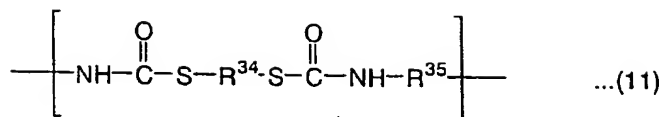
(式(10)において、R<sup>32</sup>はアルキレン基、アラルキレン基またはアリーレン基であり、R<sup>33</sup>はアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、アルキレンアリー

レンアルキレン基、アルキルシリレン基またはアルキルゲルミレン基である。)

【化14】

5

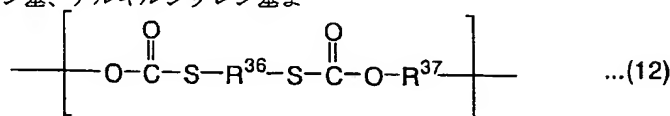
6



(式(11)において、 $\text{R}^{34}$  および  $\text{R}^{35}$  はそれぞれ独立にアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、アルキルシリレン基ま

たはアルキルゲルミレン基である。)

【化15】



(式(12)において、 $\text{R}^{36}$  および  $\text{R}^{37}$  はそれぞれ独立に、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、アルキルシリレン基またはアルキルゲルミレン基である。) で表される構造よりなる群から選ばれる少なくとも一種の構造を有する化合物を、少なくとも一種含有する、請求項6に記載の組成物。

【請求項8】 (D) 安定化剤がアミノ化合物、エポキシ化合物、チラン化合物、オキセタン化合物、アルコキシメチル化メラミン化合物、アルコキシメチル化グリコールウリル化合物、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン化合物、アルコキシメチル化尿素化合物、イソシアネート化合物、シアネート化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物およびシリル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】 (D) 安定化剤を含有しそして (A) 分解性化合物と (D) 安定化剤の反応のための触媒をさらに含有する請求項1に記載の組成物。

【請求項10】 (A) 分解性化合物、(B) ラダー型ポリシルセスキオキサン、その加水分解物およびその縮合物よりなる群から選ばれ且つ分解性化合物 (A) よりも屈折率が低い非分解性化合物、(C) 感放射線分解剤および (D) 安定化剤を含有する、感放射線屈折率変化性組成物に放射線を照射し、次いで加熱して未露光部の安定化剤 (D) と分解性化合物 (A) を反応せしめることを特徴とする、屈折率パターン形成方法。

【請求項11】 (A) 分解性化合物、(B) ラダー型ポリシルセスキオキサン、その加水分解物およびその縮合物よりなる群から選ばれ且つ分解性化合物 (A) よりも屈折率が低い非分解性化合物および (C) 感放射線分解剤を含有する屈折率変化性組成物にパターンマスクを介して放射線を照射した後、(D) 安定化剤で処理して未露光部の (A) 分解性化合物を (D) 安定化剤と反応せしめることを特徴とする屈折率パターン形成方法。

【請求項12】 (A) 分解性化合物、(B) ラダー型ポリシルセスキオキサン、その加水分解物およびその縮合物よりなる群から選ばれ且つ分解性化合物 (A) よりも屈折率が低い非分解性化合物および (C) 感放射線分

解剤を含有する屈折率変化性組成物にパターンマスクを介して放射線を照射した後、加熱処理して未露光部の分解性重合体を分解せしめることを特徴とする屈折率パターン形成方法。

【請求項13】 生成される屈折率パターンが露光部に空隙を有しているかあるいは有していない請求項10、11または12に記載の方法。

【請求項14】 請求項10、11、12または13に記載の方法により形成された屈折率パターン。

【請求項15】 空隙を有しているかあるいは有していない第1領域と、空隙を有していず且つ第1領域よりも屈折率が高い第2領域からなる請求項14に記載の屈折率パターン。

【請求項16】 第1領域が第2領域よりも小さい弾性率を示す請求項15に記載の屈折率パターン。

【請求項17】 請求項10、11、12または13に記載の方法により形成された屈折率パターンを有する光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線屈折率変化性組成物、屈折率パターンの形成方法、屈折率パターンおよび光学材料に関する。さらに詳しくは光エレクトロニクスやディスプレイ分野に応用される新規な感放射線屈折率変化性組成物、屈折率パターン形成方法、屈折率パターンおよび光学材料に関する。

【0002】

【従来の技術】マルチメディア社会といわれる現在、異なる屈折率領域から構成される屈折率分布型光学成形体の需要は極めて大きい。そのような例として情報伝達を担う光ファイバーは勿論、周期的な屈折率変化を有する光回折格子、屈折率の異なる部位によって情報が書き込まれた光メモリ、微細な屈折率パターンを有する光集積回路等の光結合素子、光制御素子、光変調素子および光伝送素子が挙げられる。

【0003】なお、ここで屈折率分布型光学成形体とは、GI型光ファイバー等のような成形体中で屈折率が連続的に分布している場合（以下、GRIN光学成形体という）と、光回折格子、SI型光導波路等のように屈

20

30

40

50

折率の分布形状が不連続的な場合の両方をいう。

【0004】GRIN光学成形体は、次世代の光学成形体として注目されている。例えば、光ファイバーのコアの中心軸から周辺部へ放物線状に屈折率を減少させたGI型光ファイバーは大容量の情報伝送を可能とし、また、レンズ中で屈折率が連続的に変化したGRINレンズは、平面でも屈折力を持つことや、球面収差を生じない等の長を生かし、コピー機などに用いる読み取りレンズ、ファイバー同士をつなぐ球状レンズ、あるいはマイクロレンズなどに応用される。

【0005】上述のようなGRIN光学成形体の製造方法としては、これまで数多くの提案がなされている。例えば低分子あるいはモノマーをポリマー中に分散させ、その濃度を連続的に分布させることによってGI型光ファイバーを得る方法が特開平9-133813号公報、特開平8-336911号公報、特開平8-337609号公報、特開平3-192310号公報、特開平5-60931号公報、WO93/19505国際公開特許公報およびWO94/04949国際公開特許公報に開示されている。また、特開昭62-25705号は屈折率および反応比の異なる2種類以上のビニルモノマーを光で共重合させることによりGI型のロッド状光学成形体あるいは光ファイバーを得ることを開示している。さらに特開平7-56026号公報は光反応性の官能基を有する重合体Aを形成し、Aより低屈折率である化合物BをAの中に拡散させ、Bの濃度分布を形成した後、光でAとBを反応させ屈折率分布を得る方法を開示している。

【0006】また無機材料についてのGRIN光学成形体の製造方法もいくつか提案されており、例えばケイ素や鉛などを主成分とするロッド状のガラスに高屈折率のタリウムを加え、低屈折率のカリウムを含む熔融液に浸漬し、イオン交換によりカリウムの濃度分布を形成させてGI型ロッドとする方法である。

【0007】GRINレンズは、上述の方法を、短いロッドつまりレンズ状の光学成形体について適用すれば同様に得ることができる。あるいは上述の方法で作成したGI型ロッドを輪切りにしてもよい。

【0008】また前述した光回折格子、光集積回路等のような屈折率の微細なパターンを有する光学成形体の製造方法としては、光照射により成形体中に光化学反応を誘起させ、それに伴う屈折率変化を得るという技術が知られている。例えば、無機材料の場合、ゲルマニウムをドープしたガラスに光照射し、屈折率を変化させて光回折格子を作製する方法などが挙げられる。また、有機材料においては、フォトクロミック反応あるいはフォトブリーチングとして知られており、光化学反応活性な低分子をポリマー中に分散させた材料にレーザー光を照射することによって屈折率変化を誘起し、光回折格子とする技術が特開平7-92313号公報などで開示されてい

る。さらに最近では、この技術をGRIN光学成形体の製造に応用することが特開平9-178901号公報によって提案されている。この方法は成形体に照射した光が吸収されて強度が弱くなるのを利用し、照射に対して深さ方向に連続的な屈折率分布を付与するものである。

【0009】しかしながら、上記した従来の材料で得られる屈折率分布は、その最大屈折率差がせいぜい0.001~0.002程度であり、光学損失の防止や回路の誤作動の抑制といった目的に対して、さらに大幅な屈折率分布を持たせることを達成することは難しい。

【0010】また、一旦屈折率分布を形成した後、屈折率を変化させるために使用した波長付近の光が通過する条件下で使用すると、徐々に屈折率の変化を引き起こし劣化してしまう現象を防止することはできなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における上記した実情に鑑みてなされたものである。

【0012】すなわち、本発明の目的は、材料の屈折率変化を簡易な方法で行うとともに、その変化した屈折率差が十分大きな値となり、しかもその後の使用条件によらずに安定な屈折率パターンや光学材料を与えることができる感放射線性、屈折率変化性組成物を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、塗布により簡易に成膜することができ且つクラックのない厚膜化が可能である、感放射線性屈折率変化性組成物を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、放射線照射により微細な空孔を形成ししかも形成された微細な空孔を安定に保持し且つ微細な空孔を多数有するにもかかわらず強い膜強度を備えた屈折率パターンを与える感放射線性屈折率変化性組成物を提供することにある。

【0015】本発明の他の目的は、本発明の上記組成物から屈折率パターンを形成する方法を提供することにある。

【0016】本発明のさらに他の目的は、本発明の上記方法により製造した屈折率パターンあるいは光学材料を提供することにある。

【0017】本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになるう。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、(A)分解性化合物、(B)ラダー型ポリシルセスキオキサン、その加水分解物およびその縮合物よりなる群から選ばれ且つ分解性化合物(A)よりも屈折率が低い非分解性化合物、(C)感放射線分解剤および(D)安定化剤を含有することを特徴とする、感放射線性屈折率変化性組成物により達成される。

【0019】本発明の上記目的および利点は、第2に、

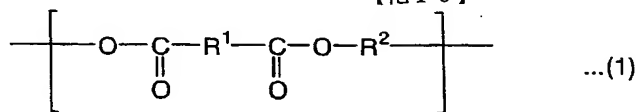
(A) 分解性化合物、(B) ラダー型ポリシルセスキオキサン、その加水分解物およびその縮合物よりなる群から選ばれ且つ分解性化合物 (A) よりも屈折率が低い非分解性化合物、(C) 感放射線分解剤および (D) 安定化剤を含有する、感放射線屈折率変化性組成物に放射線を照射し、次いで加熱して未露光部の安定化剤 (D) と分解性化合物 (A) を反応せしめることを特徴とする、屈折率パターン形成方法によって達成される。

【0020】本発明の上記目的および利点は、第3に、

(A) 分解性化合物、(B) ラダー型ポリシルセスキオキサン、その加水分解物およびその縮合物よりなる群から選ばれ且つ分解性化合物 (A) よりも屈折率が低い非分解性化合物および (C) 感放射線分解剤を含有する屈折率変化性組成物にパターンマスクを介して放射線を照射した後、(D) 安定化剤で処理して未露光部の (A) 分解性化合物を (D) 安定化剤と反応せしめることを特徴とする屈折率パターン形成方法によって達成される。

【0021】本発明の上記目的および利点は、第4に、

(A) 分解性化合物、(B) ラダー型ポリシルセスキオキサン、その加水分解物およびその縮合物よりなる群から選ばれ且つ分解性化合物 (A) よりも屈折率が低い非分解性化合物および (C) 感放射線分解剤を含有する屈折率変化性組成物にパターンマスクを介して放射線を照射した後、加熱処理して未露光部の分解性重合体を分解せしめることを特徴とする屈折率パターン形成方法によって達成される。



【0029】(式 (1) において、 $\text{R}^1$  はアルキレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基またはアリーレン基でありそして  $\text{R}^2$  はアルキレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、アリーレン基、アルキルシリレン

【0022】本発明の上記目的および利点は、第5に、上記屈折率パターン形成方法によって形成された屈折率パターンによって達成される。

【0023】本発明の上記目的および利点は、第6に、上記屈折率パターン形成方法によって形成された光学材料によって達成される。

【0024】なお、本発明において、「屈折率パターン」とは、屈折率の異なる領域から構成される屈折率分布型材料を意味する。

【0025】以下、本発明の屈折率パターン形成方法に使用する屈折率変化材料の各成分について詳細に説明する。

#### 【0026】(A) 分解性化合物

本発明で使用する (A) 分解性化合物は、酸分解性化合物または塩基分解性化合物であることができ、その屈折率は、好ましくは1.5~1.9である。また、分解性化合物 (A) の重量平均分子量は、好ましくは100~500,000、さらに好ましくは100~300,000である。

【0027】酸分解性化合物としては、下記式 (1) ~ (8) で表される構造よりなる群から選ばれる少なくとも一種の構造を有する化合物を挙げることができる。これらの化合物は単独で、あるいは2種以上を一緒に用いることができる。

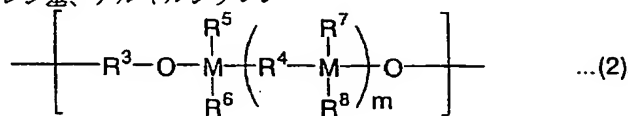
【0028】

【化16】

基またはアルキルゲルミレン基である。)

【0030】

【化17】

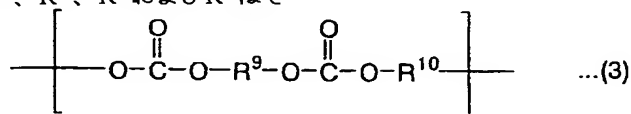


【0031】(式 (2) において、MはSiまたはGeであり、 $\text{R}^3$  はアルキレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、アリーレン基、アルキルシリレン基またはアルキルゲルミレン基であり、 $\text{R}^4$  は酸素原子、アルキレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、アリーレン基または単結合であり、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^8$  はそ

れぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはチオアルキル基でありそしてmは0から2までの整数である。)

【0032】

【化18】

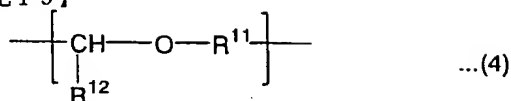


【0033】(式 (3) において、 $\text{R}^9$  および  $\text{R}^{10}$  はそれぞれ独立に、アルキレン基、アルキレンアリーレン

アルキレン基、アリーレン基、アルキルシリレン基またはアルキルゲルミレン基である。)

【0034】

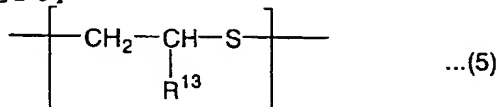
【化19】



【0035】(式(4)において、 $\text{R}^{11}$ はオキシアルキレン基または単結合でありそして $\text{R}^{12}$ は水素原子、アルキル基、アルキレンアリーレンアルキレン基またはアリーレン基である。)

【0036】

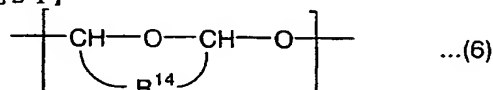
【化20】



【0037】(式(5)において、 $\text{R}^{13}$ は水素原子、アルキル基またはアリーレン基である。)

【0038】

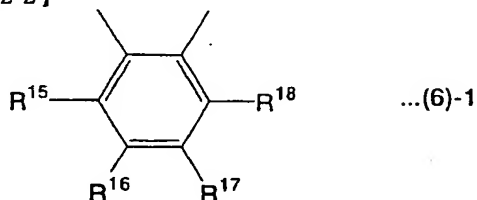
【化21】



【0039】(式(6)において、 $\text{R}^{14}$ は、アルキレン基または下記式(6)-1、(6)-2または(6)-3で表される構造である。)

【0040】

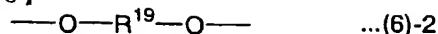
【化22】



【0041】(式(6)-1において、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ および $\text{R}^{18}$ は互いに独立に水素原子、炭素数1~6の鎖状アルキル基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、炭素数1~6のアルコキシル基、炭素数1~6のアルキルチオ基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、炭素数1~6のハロゲン化アルコキシル基、炭素数1~6のハロゲン化アルキルチオ基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基、炭素数1~6のメルカプトアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアлкоキシル基、炭素数1~6のメルカプトアルキルチオ基、炭素数6~10のアリーレン基または炭素数7~11のアラルキル基である。)

【0042】

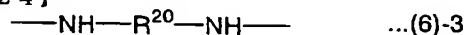
【化23】



【0043】(式(6)-2において、 $\text{R}^{19}$ はアルキレン基である。)

【0044】

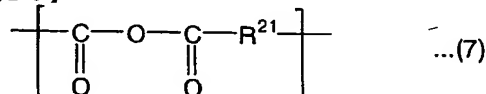
【化24】



【0045】(式(6)-3において、 $\text{R}^{20}$ はアルキレン基である。)

【0046】

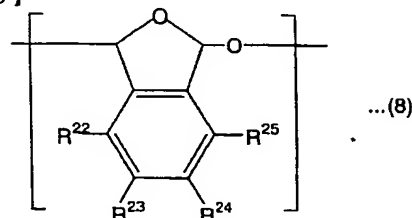
【化25】



【0047】(式(7)において、 $\text{R}^{21}$ はアルキレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、またはアリーレン基である。)

【0048】

【化26】



【0049】(ここで、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ および $\text{R}^{25}$ は互いに独立に水素原子、炭素数1~6の鎖状アルキル基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、炭素数1~6のアルコキシル基、炭素数1~6のアルキルチオ基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、炭素数1~6のハロゲン化アルコキシル基、炭素数1~6のハロゲン化アルキルチオ基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基、炭素数1~6のメルカプトアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアлкоキシル基、炭素数1~6のメルカプトアルキルチオ基、炭素数6~10のアリーレン基または炭素数7~11のアラルキル基である。)

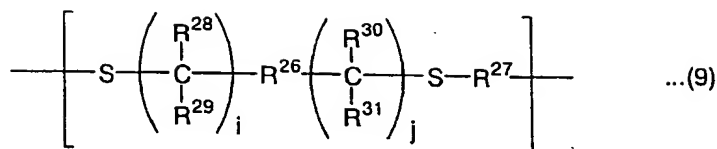
【0050】また、塩基分解性化合物としては、下記式(9)~(12)のいずれかで表される構造よりなる群から選ばれる少なくとも一種の構造を有する化合物を挙げることができる。これらの化合物は単独で、あるいは2種以上を一緒に用いることができる。

【0051】

【化27】

13

14

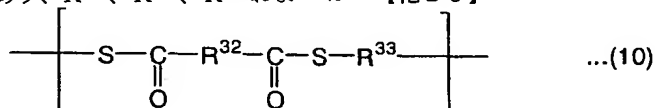


【0052】(式(9))において、 $\text{R}^{26}$  はアルキレン基、アラルキレン基またはアリーレン基であり、 $\text{R}^{27}$  はアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、アルキルシリレン基またはアルキルゲルミレン基であり、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$  およ

び $\text{R}^{31}$  はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはチオアルキル基でありそして*i*および*j*はそれぞれ独立に0または1である。)

【0053】

【化28】

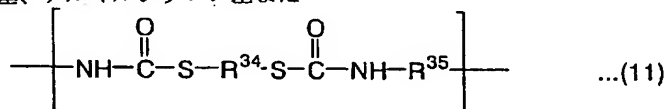


【0054】(式(10))において、 $\text{R}^{32}$  はアルキレン基、アラルキレン基またはアリーレン基であり、 $\text{R}^{33}$  はアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、アルキルシリレン基また

はアルキルゲルミレン基である。)

【0055】

【化29】

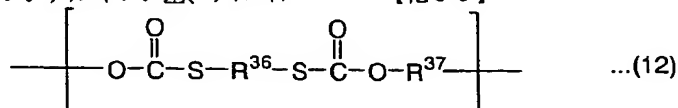


【0056】(式(11))において、 $\text{R}^{34}$  および $\text{R}^{35}$  はそれぞれ独立にアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、アルキル

シリレン基、またはアルキルゲルミレン基である。)

【0057】

【化30】

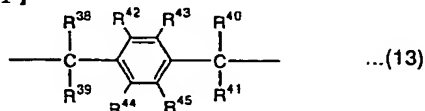


【0058】(式(12))において、 $\text{R}^{36}$  および $\text{R}^{37}$  はそれぞれ独立に、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、アルキレンアリーレンアルキレン基、アルキルシリレン基またはアルキルゲルミレン基である。)

上記全てのアルキレンアリーレンアルキレン基としては、それぞれ独立に、例えば下記式(13)または(14)で示される構造が挙げられる。

【0059】

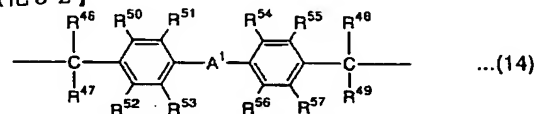
【化31】



【0060】((13)式中、 $\text{R}^{38}$ 、 $\text{R}^{39}$ 、 $\text{R}^{40}$  および $\text{R}^{41}$  は互いに独立に水素原子、炭素数1~6の鎖状アルキル基または6~10のアリール基を示しそして $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{44}$  および $\text{R}^{45}$  は互いに独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルエステル基、アルキルチオエステル基、アリール基、シアノ基またはニトロ基である。)

【0061】

【化32】

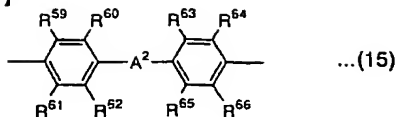


【0062】((14)式中、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{47}$ 、 $\text{R}^{48}$  および $\text{R}^{49}$  は互いに独立に水素原子、炭素数1~6の鎖状アルキル基または6~10のアリール基を示し、 $\text{R}^{50}$ 、 $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{52}$ 、 $\text{R}^{53}$ 、 $\text{R}^{54}$ 、 $\text{R}^{55}$ 、 $\text{R}^{56}$  および $\text{R}^{57}$  は互いに独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルエステル基、アルキルチオエステル基、アリール基、シアノ基またはニトロ基を示し、 $\text{A}^1$  は-S-、-O-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-、-OCOO-、-CH<sub>2</sub>-または-C( $\text{R}^{58}$ )<sub>2</sub>-を示しそして $\text{R}^{58}$  は炭素数1~6の鎖状アルキル基である。)

【0063】上記全てのアリーレン基としては、それぞれ独立に、例えば下記式(15)で示される構造が挙げられる。

【0064】

## 【化 3 3】

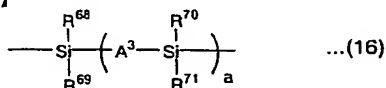


【0065】（ここで、 $\text{R}^{59} \sim \text{R}^{66}$  は互いに独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルエステル基、アルキルチオエステル基、アリール基、シアノ基またはニトロ基を示し、 $\text{A}^2$  は  $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$  または  $-\text{C}(\text{R}^{67})_2-$  を示しそして  $\text{R}^{67}$  は炭素数 1～6 の鎖状アルキル基である。）

【0066】上記全てのアルキルシリレン基としては、互いに独立に、例えば下記式 (16) に示す構造が挙げられる。

## 【0067】

## 【化 3 4】

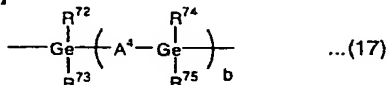


【0068】（ここで、 $\text{R}^{68}$ 、 $\text{R}^{69}$ 、 $\text{R}^{70}$  および  $\text{R}^{71}$  は互いに独立に水素原子、炭素数 1～6 の鎖状アルキル基または炭素数 6～10 のアリール基を示し、 $\text{A}^3$  は  $-\text{O}-$ 、アルキレン基またはアリーレン基を示しそして  $a$  は 0 か 1 の整数を表わす。）

【0069】上記全てのアルキルゲルミレン基としては、互いに独立に、例えば下記式 (17) に示す構造が挙げられる。

## 【0070】

## 【化 3 5】



【0071】（ここで、 $\text{R}^{72}$ 、 $\text{R}^{73}$ 、 $\text{R}^{74}$  および  $\text{R}^{75}$  は互いに独立に水素原子、炭素数 1～6 の鎖状アルキル基または炭素数 6～10 のアリール基を示し、 $\text{A}^4$  は  $-\text{O}-$ 、アルキレン基またはアリーレン基を示しそして  $b$  は 0 か 1 の整数を表わす。）

【0072】上記式 (16) および (17) におけるアルキレン基は、それぞれ独立に、炭素数が 1～10 までの直鎖、分岐または環状のアルキレン基が好ましく、例えばメチレン、1, 2-エチレン、1, 3-トリメチレン、1, 10-デカメチレン等を挙げることができ、さらにこれらの水素原子が例えば塩素原子、臭素原子、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルエステル基、アルキルチオエステル基、アリール基またはシアノ基で置換されていてもよい。

【0073】上記全てのアルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルエステル基およびアルキルチオ

エステル基のアルキル基としては、互いに独立に、例えば炭素数が 1～10 までの直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましく、またこれらの水素原子が塩素原子、臭素原子、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルエステル基、アルキルチオエステル基、アリール基またはシアノ基で置換されていてもよい。

【0074】上記全てのアリール基としては、互いに独立に、例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基またはビフェニル基およびこれらの水素原子が塩素原子、臭素原子、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルエステル基、アルキルチオエステル基、シアノ基またはニトロ基で置換されたものを挙げることができる。

【0075】上記 (6) - 1 および (8) における炭素数 1～6 の鎖状アルキル基は、直鎖状であっても分岐していてもよく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、デキシル基、等を挙げることができる。

【0076】炭素数 1～6 のアルコキシ基は、直鎖状であっても分岐していてもよく、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、デキシルオキシ基等を挙げることができる。

【0077】炭素数 1～6 のアルキルチオ基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*i*-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*i*-ブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基、デキシルチオ基等を挙げることができる。

【0078】炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基としては、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、1-クロロメチルエチル基、4-クロロブチル基、2-クロロメチルプロピル基、5-クロロペンチル基、3-クロロメチルブチル基、2-クロロエチルプロピル基、6-クロロヘキシル基、3-クロロメチルペンチル基、4-クロロメチルペンチル基、2-クロロエチルブチル基、プロモメチル基、2-プロモエチル基、3-プロモプロピル基、1-プロモメチルエチル基、4-プロモブチル基、2-プロモメチルプロピル基、5-プロモペンチル基、3-プロモメチルブチル基、2-プロモエチルプロピル基、6-プロモヘキシル基、3-プロモメチルペンチル基、4-プロモメチルペンチル基、2-プロモエチルブ

チル基等を挙げることができる。

【0079】炭素数1～6のハロゲン化アルコキシル基としては、例えばトリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、ヘプタフルオロプロボキシ基、クロロメトキシ基、2-クロロエトキシ基、3-クロロプロボキシ基、1-クロロメチルエトキシ基、4-クロロプロトキシ基、2-クロロメチルプロボキシ基、5-クロロペンチルオキシ基、3-クロロメチルブトキシ基、2-クロロエチルプロボキシ基、6-クロロヘキシルオキシ基、3-クロロメチルペンチルオキシ基、4-クロロメチルペンチルオキシ基、2-クロロエチルブトキシ基、プロモメトキシ基、2-プロモエトキシ基、3-プロモプロボキシ基、1-プロモメチルエトキシ基、4-プロモブトキシ基、2-プロモメチルプロボキシ基、5-プロモペンチルオキシ基、3-プロモメチルブトキシ基、2-プロモエチルプロボキシ基、6-プロモヘキシルオキシ基、3-プロモメチルペンチルオキシ基、4-プロモメチルペンチルオキシ基、2-プロモエチルブトキシ基等を挙げることができる。

【0080】炭素数1～6のハロゲン化アルキルチオ基としては、例えばトリフルオロメチルチオ基、ペンタフルオロエチルチオ基、ヘプタフルオロプロピルチオ基、クロロメチルチオ基、2-クロロエチルチオ基、3-クロロプロピルチオ基、1-クロロメチルエチルチオ基、4-クロロブチルチオ基、2-クロロメチルプロピルチオ基、5-クロロペンチルチオ基、3-クロロメチルブチルチオ基、2-クロロエチルプロピルチオ基、6-クロロヘキシルチオ基、3-クロロメチルペンチルチオ基、4-クロロメチルペンチルチオ基、2-クロロエチルブチルチオ基、プロモメチルチオ基、2-プロモエチルチオ基、3-プロモプロピルチオ基、1-プロモメチルエチルチオ基、4-プロモブチルチオ基、2-プロモメチルプロピルチオ基、5-プロモペンチルチオ基、3-プロモメチルブチルチオ基、2-プロモエチルプロピルチオ基、6-プロモヘキシルチオ基、3-プロモメチルペンチルチオ基、4-プロモメチルペンチルチオ基、2-プロモエチルブチルチオ基等を挙げることができる。

【0081】炭素数1～6のヒドロキシアルキル基としては、例えばヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシメチルエチル基、4-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシメチルプロピル基、5-ヒドロキシペンチル基、3-ヒドロキシメチルブチル基、2-ヒドロキシエチルプロピル基、6-ヒドロキシヘキシル基、3-ヒドロキシメチルペンチル基、4-ヒドロキシメチルペンチル基、2-ヒドロキシエチルブチル基等を挙げることができる。

【0082】炭素数1～6のメルカプトアルキル基としては、例えばメルカプトメチル基、2-メルカプトエチル基、3-メルカプトプロピル基、1-メルカプトメチ

ルエチル基、4-メルカプトブチル基、2-メルカプトメチルプロピル基、5-メルカプトペンチル基、3-メルカプトメチルブチル基、2-メルカプトエチルプロピル基、6-メルカプトヘキシル基、3-メルカプトメチルペンチル基、4-メルカプトメチルペンチル基、2-メルカプトエチルブチル基等を挙げることができる。

【0083】炭素数1～6のヒドロキシアルコキシル基としては、例えばヒドロキシメトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、3-ヒドロキシプロボキシ基、1-ヒドロキシメチルエトキシ基、4-ヒドロキシブトキシ基、2-ヒドロキシメチルプロボキシ基、5-ヒドロキシペンチルオキシ基、3-ヒドロキシメチルブトキシ基、2-ヒドロキシエチルプロボキシ基、6-ヒドロキシヘキシルオキシ基、3-ヒドロキシメチルペンチルオキシ基、4-ヒドロキシメチルペンチルオキシ基、2-ヒドロキシエチルブトキシ基等を挙げることができる。

【0084】炭素数1～6のメルカプトアルキルチオ基としては、例えばメルカプトメチルチオ基、2-メルカプトエチルチオ基、3-メルカプトプロピルチオ基、1-メルカプトメチルエチルチオ基、4-メルカプトブチルチオ基、2-メルカプトメチルプロピルチオ基、5-メルカプトペンチルチオ基、3-メルカプトメチルブチルチオ基、2-メルカプトエチルプロピルチオ基、6-メルカプトヘキシルチオ基、3-メルカプトメチルペンチルチオ基、4-メルカプトメチルペンチルチオ基、2-メルカプトエチルブチルチオ基等を挙げることができる。

【0085】炭素数6～10のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、1-ナフチル基等を挙げることができる。

【0086】炭素数7～11のアラルキル基としては、例えばベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0087】本発明における上記式(1)～(7)で表される構造を例えば繰り返し単位として有する酸分解性化合物の製造方法は公知である。

【0088】上記式(1)で表わされる構造を有する化合物の製造方法は、Polymer Bull., 1, 199 (1978)、特開昭62-136638号公報、EP225, 454、US806, 597、特開平4-303843号公報、特開平7-56354号公報等に開示されている。

【0089】上記式(2)で表わされる構造を有する化合物の製造方法は、Macromolecules 29, 5529 (1996)、Polymer 17, 1086 (1976) および特開昭60-37549号公報等に開示されている。

【0090】上記式(3)で表わされる構造を有する化合物の製造方法は、Electrochem. Soc., Solid State Sci. Techno

10

20

30

40

50



l., 133 (1) 181 (1986)、J. Imaging Sci., 30 (2) 59 (1986) および Macromol. Chem., Rapid Commun., 7, 121 (1986) 等に開示されている。

【0091】上記式(4)で表わされる構造を有する化合物の製造方法は、米国特許第3,894,253号明細書、特開昭62-190211号公報、特開平2-146544号公報、Macromol. Chem., 23, 16 (1957)、特開昭63-97945号公報、Polymer Sci., A-1, 8, 2375 (1970)、米国特許第4,247,611号明細書、EP41,657、特開昭57-31674号公報、特開昭64-3647号公報および特開昭56-17345号公報等に開示されている。

【0092】上記式(5)で表わされる構造を有する化合物の製造方法は、Prepr. Eur. Disc Meet. Polymer Sci., Strasbourg, p106 (1978) および Macromol. Chem., 179, 1689 (1978) 等に開示されている。

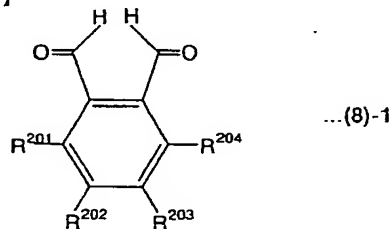
【0093】上記式(6)で表わされる構造を有する化合物の製造方法は、米国特許第3,894,253号明細書、米国特許第3,940,507号明細書および特開昭62-190211号公報等に開示されている。

【0094】上記式(7)で表わされる構造を有する化合物の製造方法は、J. Am. Chem. Soc., 54, 1579 (1932)、J. Polym. Sci., 29, 343 (1958)、J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 25, 3373 (1958)、Macromolecules, 25, 12, (1992)、Macromolecules, 20, 705, (1997)、Macromolecules, 21, 1925, (1998)、Macromol. Chem., Rapid Commun., 11, 83 (1990) 等に開示されている。

【0095】上記式(8)で表される構造を有する化合物は、下記式(8)-1で表される化合物を、必要に応じて分子量調節剤の存在下、溶媒中でカチオン重合またはアニオン重合することによって製造することができる。

【0096】

【化36】



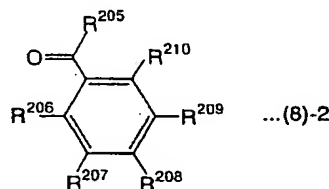
【0097】(ここで、R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>、R<sup>203</sup> および R

<sup>204</sup> の定義は式(8)のR<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup> およびR<sup>25</sup> で定義される基と同じ基から選ばれる基である。)

【0098】また、上記式(8)で表される化合物は、下記式(8)-2で表される化合物、下記式(8)-3で表される化合物、およびそれ以外の他の単量体よりなる群から選ばれる1種以上の化合物と、上記式(8)-1で表される化合物との共重合体であってもよい。この場合、下記式(8)-2で表される化合物、下記式(8)-3で表される化合物、およびそれ以外の他の単量体よりなる群から選ばれる1種以上の化合物の合計量は、上記式(8)-1で表される化合物100重量部に対して、100重量部以下の割合とすることができる。

【0099】

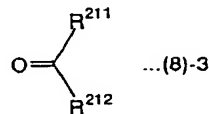
【化37】



【0100】(ここで、R<sup>205</sup> は水素原子または炭素数1~10のアルキル基を、R<sup>206</sup>、R<sup>207</sup>、R<sup>208</sup>、R<sup>209</sup> およびR<sup>210</sup> は互いに独立に水素原子、炭素数1~6の鎖状アルキル基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のアルキルチオ基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、炭素数1~6のハロゲン化アルコキシ基、炭素数1~6のハロゲン化アルキルチオ基、炭素数1~6のヒドロキシアリル基、炭素数1~6のメルカプトアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアリル基、炭素数1~6のメルカプトアルキルチオ基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~11のアラルキル基を示すか、あるいは、R<sup>206</sup>、R<sup>207</sup>、R<sup>208</sup>、R<sup>209</sup> およびR<sup>210</sup> のいずれか2つは互いに結合してそれらが結合している炭素原子と一緒に4~7員環を形成していてもよい。)

【0101】

【化38】



【0102】(ここで、R<sup>211</sup> およびR<sup>212</sup> は互いに独立に水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、炭素数1~10のヒドロキシアリル基、炭素数1~10のメルカプトアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~11のアラルキル基、エチレンオキシ繰り返し単位が1~5の(ポリエチレングリコール)エチル基、プロピレンオキシ繰り返し単位が1~5の(ポリプロピレングリコー

ル) プロピル基、繰り返し単位が1~5の(ポリエチレンスルフィド) エチル基、繰り返し単位が1~5の(ポリプロピレンスルフィド) プロピル基等が挙げられる。)

【0103】それ以外の他の単量体としては、例えばグリオキサール、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、マレアルデヒド、1, 8-オクタンジアルデヒド、m-フタルアルデヒド、p-フタルアルデヒド、2, 3-ナフタレンジカルボキサルデヒド、2, 3-アントラセンジカルボキサルデヒド、9, 10-アントラセンジカルボキサルデヒド、4, 4'-ビスベンズアルデヒド、2, 5-ジメトキシ-1, 4-ジカルボキサルデヒド、2, 2'-(エチレンジオキシ) ジベンズアルデヒド、2, 2'-ビフェニルジカルボキサルデヒド、ビス(2-ホルミルフェニル) エーテル、6, 6'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメトキシ-[1, 1'-ビフェニル]-3, 3'-ジカルボキサルデヒドの如き一分子中に2個のアルデヒド基を有する化合物、サリシルアルデヒドクロミウム錯体、アルミニウムホルミルアセテート、(1, 1', 3', 1'')ターフェニル-2, 6, 2'', 6''-テトラカルバルデヒド、2-ヒドロキシベンゼン-1, 3, 5-トリカルバルデヒド、1, 2, 4, 5-テトラ(p-ホルミルフェニル) ベンゼンの如き一分子中に3個以上のアルデヒド基を有する化合物が挙げられる。

【0104】またこれらの化合物の水素原子を炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、炭素数1~10のハロゲン化アルキルチオ基、炭素数1~10のヒドロキシアリル基、炭素数1~10のメルカプトアルキル基、炭素数1~10のメルカプトアルキルチオ基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~11のアラルキル基、繰り返し単位が1~5の(ポリエチレングリコール) エチル基、繰り返し単位が1~5の(ポリプロピレングリコール) プロピル基等で置換した化合物を使用することもできる。

【0105】上記式(8)で表される構造を有する化合物を製造するためのカチオン重合および/またはアニオン重合は、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、またはカチオン重合触媒を用いて行うことができる。アニオン重合触媒または配位アニオン重合触媒の代表例としては、ナトリウム、リチウムの如きアルカリ金属; s-ブチルリチウムの如きアルカリ金属化合物; ナトリウム/ナフタレンの如きアルカリ金属錯化合物; ナトリウムメトキシドの如きアルカリ金属アルコキシド; n-ブチルアミン、ジエチルアミンの如きアミン; アンモニウムステアレート、テトラブチルアンモニウムアセテートの如き4級アンモニウム塩; ジブチルスズジラウレート、トリブチルスズクロライド、ジエチルスズジラウレ

ートの如き4価有機スズ化合物が挙げられる。

【0106】また、カチオン重合触媒の代表例としては、四塩化スズ、四臭化スズ、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテレート、過塩素酸、アセチルパークロレート、p-トルエンスルホン酸、トリエチルオクソニウムテトラフルオロボレート、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等が挙げられる。

【0107】重合溶媒としては、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンの如き脂肪族炭化水素; ベンゼン、トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素; 塩化メチレン、塩化エチレン、四塩化炭素の如きハロゲン化脂肪族炭化水素; クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼンの如きハロゲン化芳香族炭化水素などを用いることができる。これらの有機溶媒は1種類のみでも、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。これらの有機溶媒は、十分に脱水精製されていることが好ましい。

【0108】この重合体を製造する際に任意的に共存させる分子量調節剤は、反応系中に均一に溶解もしくは分散させて用いるのがよく、アルコール、カルボン酸等を使用することができる。

【0109】アルコールとしては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ヘキシルアルコール、シクロヘキシルアルコール、ベンジルアルコール等を用いることができ、またカルボン酸としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、安息香酸等を用いることができる。分子量調節剤の使用量は、目的とする重合体の分子量等に応じて調節され、実験的に容易に決定することができる。

【0110】反応温度は、好ましくは-200℃~50℃の間の温度に設定されるが、有機溶媒の凝固点および沸点を考慮すれば、多くの場合、-100℃~30℃の間の温度であるのがさらに好ましい。反応時間は、特に制限されないが、通常、100時間以内の範囲で適宜設定することができる。所定重合時間を経た後、例えば、得られた反応混合物をろ過し、得られた固形物をイオン交換水で洗浄した後、真空乾燥することにより、目的とする上記式(8)で表される構造を有する化合物を取得することができる。なお、上記の重合反応によって形成されたヘミアセタール型の分子末端における水酸基は熱的な安定性をやや欠くため、必要に応じて、エステル化、エーテル化、ウレタン化等の、ポリアセタール系重合体の封鎖方法として知られている方法に従って分子末端を封鎖することにより、安定性を向上させることができる。

【0111】また、上記式(9)~(12)で表される構造を例えば繰り返し単位として有する塩基分解性化合物の製造方法もまた公知である。

【0112】上記式(9)で表される構造を有する化合物の製造方法は、Macromol. Chem., Ra

10

20

30

40

50

pid Commun., 5, 151 (1984)、Macromol. Chem., 189, 2229 (1988)、Macromol. Chem., 187, 2525 (1986)、Polym. J., 22, 803 (1990) 等に開示されている。

【0113】上記式(10)で表される構造を有する化合物の製造方法は、J. Polym. Sci., 47, 1523 (1993)、J. Appl. Polym. Sci., 35, 85 (1985)、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 1579 (1984)、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 655 (1976)、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 2429 (1979) 等に開示されている。

【0114】上記式(11)で表される構造を有する化合物の製造方法は、J. Macromol. Sci.-Chem., A9, 1265 (1975) 等に開示されている。

【0115】上記式(12)で表される構造を有する化合物の製造方法は Polym. Bull., 14, 85 (1985)、Macromol. Chem., 189, 1323 (1988) 等に開示されている。

#### 【0116】(B) 非分解性化合物

本発明に用いられる(B)非分解性化合物は、酸または塩基に対して安定でありそして、好ましくは光学的に透明性が高い材料である。(B)成分の屈折率は、用途により好ましい値に任意に設定および調節することができる。化合物(B)の屈折率 $n_B$ は、分解性化合物(A)の屈折率 $n_A$ より小さく、特に下記数式(1)の関係を満たすものが特に好ましい。

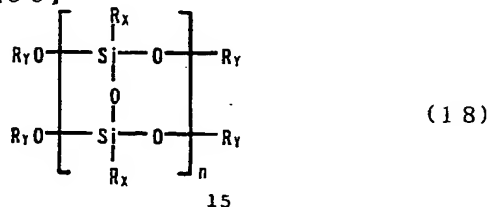
$$n_A - n_B \geq 0.05 \quad (1)$$

【0117】非分解性化合物(B)は、ラダー型ポリシルセスキオキサン、その加水分解物およびその縮合物よりなる群から選ばれる。これらは1種または2種以上の混合物として用いることができる。

【0118】ラダー型ポリシルセスキオキサンとしては、下記式(18)

【0119】

【化39】



15

【0120】(ここで、 $R_x$ は1価の有機基を示し、 $R_y$ は水素原子または1価の有機基を示し、 $R_x$ および $R_y$ は同一でも異なってもよい。また $n$ は分子量に対応する正の整数である。)

【0121】上記式(18)において1価の有機基としては、例えばアルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。ここでアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよい。アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基などを挙げることができる。さらにこれらアルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基の水素原子は、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルエステル基、アルキルチオエステル基、またはアリール基で置換されていてもよい。

【0122】上記式(18)で表される構造を有する化合物の製造方法は、例えば特開昭56-157885号公報、特開昭57-40526号公報、特開昭58-69217号公報等に開示されている。これらの市販品としては、GR-100、GR-650、GR-908、GR-950 (以上、昭和電工(株)製)等を挙げることができる。

【0123】(B)成分としては上記式(18)で表される化合物はもとより、さらにその加水分解物および縮合物も用いることができる。その加水分解反応は、下記の如く、水および適宜の触媒の存在下で行われる。

【0124】具体的には、上記式(18)で表される化合物を適当な有機溶媒中に溶解し、この溶液中に水を断続的にあるいは連続的に添加する。このとき、触媒は、予め有機溶媒中に溶解または分散しておいてもよく、添加される水中に溶解または分散しておいてもよい。

【0125】また、加水分解反応および/または縮合反応を行うための温度は、通常0~100℃、好ましくは15~80℃である。

【0126】上記式(18)で表される化合物について、加水分解および/または縮合を行うための水としては、特に限定されないが、イオン交換水を用いることが好ましい。

【0127】また、水の使用量は、上記式(18)で表される化合物が有するアルコキシ基の合計1モル当たり、0.25~3モルとなる量、特に0.3~2.5モルとなる量であることが好ましい。

【0128】上記式(18)で表される化合物の加水分解および/または縮合を行うための触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基などを用いることができる。

【0129】触媒として用いられる金属キレート化合物の具体例としては、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $n$ -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $i$ -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $n$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $s$ e

c-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、  
 トリー t-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チ  
 タン、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタ  
 ン、ジ-n-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート)  
 チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナ  
 ート) チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス (アセチル  
 アセトナート) チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス  
 (アセチルアセトナート) チタン、ジ-t-ブトキシ・  
 ビス (アセチルアセトナート) チタン、モノエトキシ・  
 トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-n-プ  
 ロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モ  
 ノ-i-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート)  
 チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス (アセチルアセト  
 ナート) チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス (ア  
 セチルアセトナート) チタン、モノ-t-ブトキシ・ト  
 リス (アセチルアセトナート) チタン、テトラキス (ア  
 セチルアセトナート) チタン、

【0130】トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテ  
 ート) チタン、トリー n-プロポキシ・モノ (エチルア  
 セトアセテート) チタン、トリー i-プロポキシ・モノ  
 (エチルアセトアセテート) チタン、トリー n-ブトキ  
 シ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリー s  
 ec-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタ  
 ン、トリー t-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテ  
 ート) チタン、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテ  
 ート) チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス (エチルアセト  
 アセテート) チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス (エチ  
 ルアセトアセテート) チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス  
 (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-sec-ブト  
 キシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-t  
 -ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、  
 モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタ  
 ン、モノ-n-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセ  
 テート) チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス (エチ  
 ルアセトアセテート) チタン、モノ-n-ブトキシ・ト  
 リス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-sec  
 -ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタ  
 ン、モノ-t-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテ  
 ート) チタン、テトラキス (エチルアセトアセテート)  
 チタン、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチル  
 アセトアセテート) チタン、ビス (アセチルアセトナ  
 ート) ビス (エチルアセトアセテート) チタン、トリス  
 (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテ  
 ート) チタン等のチタンキレート化合物；

【0131】トリエトキシ・モノ (アセチルアセトナ  
 ート) ジルコニウム、トリー n-プロポキシ・モノ (アセ  
 チルアセトナート) ジルコニウム、トリー i-プロポキ  
 シ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ  
 -n-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコ  
 ニウム、トリー sec-ブトキシ・モノ (アセチルアセ

トナート) ジルコニウム、トリー t-ブトキシ・モノ  
 (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジエトキシ・  
 ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-n-  
 プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウ  
 ム、ジ-i-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナ  
 ート) ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス (アセチル  
 アセトナート) ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・  
 ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-t  
 -ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウ  
 ム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジ  
 ルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス (アセチル  
 アセトナート) ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・  
 トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-  
 n-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコ  
 ニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス (アセチルア  
 セトナート) ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリ  
 ス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス  
 (アセチルアセトナート) ジルコニウム、

【0132】トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテ  
 ート) ジルコニウム、トリー n-プロポキシ・モノ (エ  
 チルアセトアセテート) ジルコニウム、トリー i-プロ  
 ポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウ  
 ム、トリー n-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテ  
 ート) ジルコニウム、トリー sec-ブトキシ・モノ (エ  
 チルアセトアセテート) ジルコニウム、トリー t-ブト  
 キシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、  
 ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニ  
 ウム、ジ-n-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテ  
 ート) ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス (エチ  
 ルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ  
 ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-  
 sec-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジ  
 ルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス (エチルアセトア  
 セテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチ  
 ルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-n-プロポ  
 キシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウ  
 ム、モノ-i-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセ  
 テート) ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス  
 (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-sec  
 -ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジル  
 コニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス (エチルアセト  
 アセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセト  
 アセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナ  
 ート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、  
 ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセ  
 テート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナ  
 ート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム等の  
 ジルコニウムキレート化合物；

【0133】トリス (アセチルアセトナート) アルミニ  
 ウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム

等のアルミニウムキレート化合物などを挙げることができる。

【0134】触媒として用いられる有機酸の具体例としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができる。

【0135】触媒として用いられる無機酸の具体例としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。

【0136】触媒として用いられる有機塩基の具体例としては、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等を挙げることができる。

【0137】触媒として用いられる無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。

【0138】これらの中では、金属キレート化合物、有機酸または無機酸を触媒として用いることが好ましく、より好ましくはチタンキレート化合物または有機酸である。

【0139】これらの化合物は1種単独であるいは2種以上組み合わせて触媒として用いることができる。

【0140】また、触媒の使用量は、SiO<sub>2</sub>に換算した上記式(18)で表される化合物100重量部に対して、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。

【0141】さらに、上記式(18)で表される化合物の加水分解および/または縮合を行った後、残存する水分、および、反応副生成物として生ずるアルコール類の除去処理を行うことが好ましい。(B)成分は、その重量平均分子量はポリスチレン換算で500~500,000であるものが好ましく、500~300,000であるものがより好ましく用いられる。

【0142】(B)成分は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して、10重量部から95重量部であることが好ましく、10重量部から90重量部であ

ることがより好ましく、20重量部から90重量部であることがさらに好ましく、20重量部から70重量部であるのが特に好ましい。(B)成分が10重量部以下の場合、屈折率変化材料が脆くなりやすく、90重量部以上の場合では得られる屈折率差が小さくなりやすい。

#### 【0143】(C)感放射線性分解剤

本発明に用いられる(C)感放射線性分解剤は、感放射線性酸発生剤または感放射線性塩基発生剤であることができる。この場合、(A)分解性重合体として酸分解性重合体を使用するときには(C)感放射線性分解剤としては感放射線性酸発生剤を使用し、(A)分解性重合体として塩基分解性重合体を使用するときには(C)感放射線性分解剤としては感放射線性塩基発生剤を使用することが好ましい。

【0144】上記感放射線性酸発生剤としては、例えばトリクロロメチル-s-トリアジン類、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、第四アンモニウム塩類、スルホン酸エステル類等を用いることができる。

【0145】上記トリクロロメチル-s-トリアジン類としては、例えば2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-クロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-クロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メチルチオフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メチルチオフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-β-スチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシ-β-スチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシ-β-スチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4,5-トリメトキシ-β-スチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオ-β-スチリル)-

4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、  
2-(3-メチルチオ-β-スチリル)-4, 6-ビス  
(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メ  
チルチオ-β-スチリル)-4, 6-ビス(トリクロ  
ロメチル)-s-トリアジン、2-ピペロニル-4, 6-  
ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2  
-(フラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス(ト  
リクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-  
メチルフラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス  
(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-  
(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニ  
ル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリア  
ジン等が挙げられる。

【0146】上記ジアリールヨードニウム塩類として  
は、例えばジフェニルヨードニウムテトラフルオロボ  
レート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホ  
ネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセ  
ネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタン  
スルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオ  
ロアセテート、ジフェニルヨードニウム-p-トル  
エンスルホナート、ジフェニルヨードニウムブチル  
トリリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボレート、  
ジフェニルヨードニウムヘキシルトリス(p-クロ  
ロフェニル)ボレート、ジフェニルヨードニウム  
ヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)  
ボレート、4-メトキシフェニルフェニルヨード  
ニウムテトラフルオロボレート、4-メト  
キシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフル  
オロホスホネート、4-メトキシフェニルフェ  
ニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネ  
ート、4-メトキシフェニルフェニルヨード  
ニウムトリフルオロメタンスルホナート、  
4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム  
トリフルオロアセテート、4-メトキシフェ  
ニルフェニルヨードニウムブチルトリス(2,  
6-ジフルオロフェニル)ボレート、4-メト  
キシフェニルフェニルヨードニウムヘキシ  
ルトリス(p-クロロフェニル)ボレート、4-  
メトキシフェニルフェニルヨードニウム  
ヘキシルトリス(3-トリフルオロメチル  
フェニル)ボレート、ビス(4-tert-ブチル  
フェニル)ヨードニウムテトラフルオロボ  
レート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨ  
ードニウムヘキサフルオロアルセネ  
ート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨ  
ードニウムトリフルオロメタンスルホナ  
ート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨ  
ードニウムトリフルオロアセテート、  
ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨード  
ニウム-p-トルエンスルホナート、ビス  
(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム  
ブチルトリス(2, 6-ジフルオロフェニル)  
ボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)  
ヨードニウムヘキシルトリス(p-クロ  
ロフェニル)ボレート、ビス(4-tert-ブ

チルフェニル)ヨードニウムヘキシルトリス  
(3-トリフルオロメチルフェニル)ボ  
レート等が挙げられる。

【0147】上記トリアリールスルホニウム塩類として  
は、例えばトリフェニルスルホニウムテトラフル  
オロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフル  
オロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフル  
オロアルセネート、トリフェニルスルホニウムトリフル  
オロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム  
トリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム-p  
-トルエンスルホナート、トリフェニルスルホニウム  
ブチルトリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボ  
レート、トリフェニルスルホニウムヘキシルトリス  
(p-クロロフェニル)ボレート、トリフェニ  
ルスルホニウムヘキシルトリス(3-トリフル  
オロメチルフェニル)ボレート、4-メト  
キシフェニルジフェニルスルホニウムテ  
トラフルオロボレート、4-メトキシフェ  
ニルジフェニルスルホニウムヘキサフル  
オロホスホネート、4-メトキシフェ  
ニルジフェニルスルホニウムヘキサフル  
オロアルセネート、4-メトキシフェ  
ニルジフェニルスルホニウムトリフル  
オロメタンスルホナート、4-メトキシ  
フェニルジフェニルスルホニウムトリフル  
オロアセテート、4-メトキシフェニル  
ジフェニルスルホニウム-p-トルエン  
スルホナート、4-メトキシフェニル  
ジフェニルスルホニウムブチルトリス  
(2, 6-ジフルオロフェニル)ボレート、  
4-メトキシフェニルジフェニルスルホ  
ニウムヘキシルトリス(p-クロロフェ  
ニル)ボレート、4-メトキシフェニル  
ジフェニルスルホニウムヘキシルトリス  
(3-トリフルオロメチルフェニル)ボ  
レート、4-フェニルチオフェニルジ  
フェニルスルホニウムテトラフル  
オロボレート、4-フェニルチオフェ  
ニルジフェニルスルホニウムヘキサフル  
オロホスホネート、4-フェニルチ  
オフェニルジフェニルスルホニウム  
ヘキサフルオロアルセネート、4-  
フェニルチオフェニルジフェニルス  
ルホニウムトリフルオロメタンスル  
ホナート、4-フェニルチオフェ  
ニルジフェニルスルホニウムトリフル  
オロアセテート、4-フェニルチ  
オフェニルジフェニルスルホニウム  
-p-トルエンスルホナート、4-  
フェニルチオフェニルジフェニ  
ルスルホニウムブチルトリス(2,  
6-ジフルオロフェニル)ボレート、  
4-フェニルチオフェニルジフェ  
ニルジフェニルスルホニウムヘ  
キシルトリス(p-クロロフェニル)  
ボレート、4-フェニルチオフェ  
ニルジフェニルスルホニウムヘ  
キシルトリス(3-トリフル  
オロメチルフェニル)ボレート、4-  
ヒドロキシ-1-ナフタレニルジ  
メチルスルホニウムテトラフル  
オロボレート、4-ヒドロキシ-1-  
ナフタレニルジメチルスルホ  
ニウムヘキサフルオロホスホ  
ネート、4-ヒドロキシ-1-ナ  
フタレニルジメチルスルホ  
ニウムヘキサフルオロアル  
セネート、4-ヒドロキシ-1-  
ナフタレニルジメチルスル  
ホニウムトリフルオロメ  
タンスルホナート、4-  
ヒドロキシ-1-ナフタレ  
ニルジメチルスルホニウ

ムトリフルオロアセテート、4-ヒドロキシ-1-ナフタレニルジメチルスルホニウム-p-トルエンスルホナート、4-ヒドロキシ-1-ナフタレニルジメチルスルホニウムブチルトリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボレート、4-ヒドロキシ-1-ナフタレニルジメチルスルホニウムヘキシルトリス(p-クロロフェニル)ボレート、4-ヒドロキシ-1-ナフタレニルジメチルスルホニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート等が挙げられる。

【0148】上記第四アンモニウム塩類としては、例えばテトラメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、  
 テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロホスホネート、  
 テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロアルセネート、  
 テトラメチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホナート、  
 テトラメチルアンモニウムトリフルオロアセテート、  
 テトラメチルアンモニウム-p-トルエンスルホナート、  
 テトラメチルアンモニウムブチルトリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボレート、  
 テトラメチルアンモニウムヘキシルトリス(p-クロロフェニル)ボレート、  
 テトラメチルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、  
 テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、  
 テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスホネート、  
 テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロアルセネート、  
 テトラブチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホナート、  
 テトラブチルアンモニウムトリフルオロアセテート、  
 テトラブチルアンモニウム-p-トルエンスルホナート、  
 テトラブチルアンモニウムブチルトリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボレート、  
 テトラブチルアンモニウムヘキシルトリス(p-クロロフェニル)ボレート、  
 テトラブチルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、  
 ベンジルトリメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、  
 ベンジルトリメチルアンモニウムヘキサフルオロホスホネート、  
 ベンジルトリメチルアンモニウムヘキサフルオロアルセネート、  
 ベンジルトリメチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホナート、  
 ベンジルトリメチルアンモニウムトリフルオロアセテート、  
 ベンジルトリメチルアンモニウム-p-トルエンスルホナート、  
 ベンジルトリメチルアンモニウムブチルトリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボレート、  
 ベンジルトリメチルアンモニウムヘキシルトリス(p-クロロフェニル)ボレート、  
 ベンジルトリメチルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、  
 ベンジルジメチルフェニルアンモニウムテトラフルオロボレート、  
 ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキサフルオロホスホネート、  
 ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキサフルオロアルセネート、  
 ベンジルジメチルフェニルアンモニウムトリフルオロメタンスルホナート、  
 ベンジルジメチルフェニルアンモニウムトリフルオロアセテート、  
 ベン

ジルジメチルフェニルアンモニウム-p-トルエンスルホナート、  
 ベンジルジメチルフェニルアンモニウムブチルトリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボレート、  
 ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(p-クロロフェニル)ボレート、  
 ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、  
 N-シンナミリデンエチルフェニルアンモニウムテトラフルオロボレート、  
 N-シンナミリデンエチルフェニルアンモニウムヘキサフルオロホスホネート、  
 N-シンナミリデンエチルフェニルアンモニウムヘキサフルオロアルセネート、  
 N-シンナミリデンエチルフェニルアンモニウムトリフルオロメタンスルホナート、  
 N-シンナミリデンエチルフェニルアンモニウムトリフルオロアセテート、  
 N-シンナミリデンエチルフェニルアンモニウム-p-トルエンスルホナート、  
 N-シンナミリデンエチルフェニルアンモニウムブチルトリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボレート、  
 N-シンナミリデンエチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(p-クロロフェニル)ボレート、  
 N-シンナミリデンエチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート等が挙げられる。

【0149】上記スルホン酸エステル類としては、例えばα-ヒドロキシメチルベンゾイン-p-トルエンスルホン酸エステル、  
 α-ヒドロキシメチルベンゾイントリフルオロメタンスルホン酸エステル、  
 α-ヒドロキシメチルベンゾイン-メタンスルホン酸エステル、  
 ピロガロールトリ(p-トルエンスルホン酸)エステル、  
 ピロガロールトリ(トリフルオロメタンスルホン酸)エステル、  
 ピロガロールトリメタンスルホン酸エステル、  
 2, 4-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホン酸エステル、  
 2, 4-ジニトロベンジルトリフルオロメタンスルホン酸エステル、  
 2, 4-ジニトロベンジール-メタンスルホン酸エステル、  
 2, 4-ジニトロベンジール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、  
 2, 6-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホン酸エステル、  
 2, 6-ジニトロベンジルトリフルオロメタンスルホン酸エステル、  
 2, 6-ジニトロベンジール-メタンスルホン酸エステル、  
 2, 6-ジニトロベンジール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、  
 2-ニトロベンジール-p-トルエンスルホン酸エステル、  
 2-ニトロベンジルトリフルオロメタンスルホン酸エステル、  
 2-ニトロベンジール-メタンスルホン酸エステル、  
 2-ニトロベンジール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、  
 4-ニトロベンジール-p-トルエンスルホン酸エステル、  
 4-ニトロベンジルトリフルオロメタンスルホン酸エステル、  
 4-ニトロベンジール-メタンスルホン酸エステル、  
 4-ニトロベンジール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、  
 N-ヒドロキシナフタルイミ

ド-p-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタリイミド-トリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタリイミド-メタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-p-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-トリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-メタンスルホン酸エステル、2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0150】これらの化合物のうち、トリクロロメチル-s-トリアジン類としては、2-(3-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-β-スチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ピペロニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンまたは2-(4-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン；

【0151】ジアリールヨードニウム塩類としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナートまたは4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート；

【0152】トリアリールスルホニウム塩類としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートまたは4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート；

【0153】第四アンモニウム塩類としては、テトラメチルアンモニウムブチルトリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボレート、テトラメチルアンモニウムヘキシ

トリス(p-クロロフェニル)ボレート、テトラメチルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムブチルトリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(p-クロロフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート；

【0154】スルホン酸エステル類としては、2, 6-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホン酸エステル、2, 6-ジニトロベンジルトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタリイミド-p-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタリイミド-トリフルオロメタンスルホン酸エステルをそれぞれ好ましいものとして挙げる事ができる。

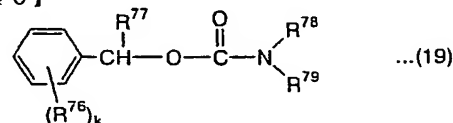
【0155】上記感放射線性塩基発生剤としては、特開平4-330444号公報、「高分子」p242-248、46巻6号(1997年)、米国特許第5, 627, 010号公報等に記載されているものが好適に用いられる。しかしながら、機能として放射線の照射により塩基が発生すればこれらに限定されない。

【0156】本発明における好ましい感放射線性塩基発生剤としては、例えばトリフェニルメタノール、ベンジルカルバメートおよびベンゾインカルバメート等の光活性なカルバメート；O-カルバモイルヒドロキシルアミド、O-カルバモイルオキシム、アロマティックスルホンアミド、アルファ-ラクタムおよびN-(2-アリルエチニル)アミド等のアミドならびにその他のアミド；オキシムエステル、α-アミノアセトフェノン、コバルト錯体等を挙げる事ができる。

【0157】感放射線性塩基発生剤の例としては、例えば下記式(19)～(29)で表される化合物が挙げられる。

【0158】

【化40】



【0159】(ここでR<sup>76</sup>は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数1～6のジアルキルアミノ基、ピペリジル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アリール基、フッ素原子、塩素原子または臭素原子であり、kは0～3の整数であり、R<sup>77</sup>は水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはアリール基でありそしてR<sup>78</sup>およびR<sup>79</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基もしくはベンジル基であるかあるいはR<sup>78</sup>とR<sup>79</sup>は互いに結合してそれらが結合してい

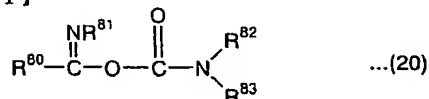


35

る窒素原子と一緒に炭素数 5～6 の環状構造を形成してもよい。)

【0160】

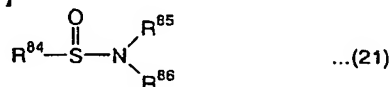
【化41】



【0161】(ここでR<sup>80</sup>は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数1～6のジアルキルアミノ基、ピペリジル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基またはアリール基であり、R<sup>81</sup>は水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはアリール基でありそしてR<sup>82</sup>およびR<sup>83</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基もしくはベンジル基であるかあるいはR<sup>82</sup>とR<sup>83</sup>は互いに結合してそれらが結合している窒素原子と一緒に炭素数5～6の環状構造を形成してもよい。)

【0162】

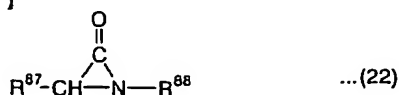
【化42】



【0163】(ここでR<sup>84</sup>は炭素数1～6のアルキル基またはアリール基でありそしてR<sup>85</sup>およびR<sup>86</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基もしくはベンジル基であるかあるいはR<sup>85</sup>とR<sup>86</sup>は互いに結合してそれらが結合している窒素原子と一緒に炭素数5～6の環状構造を形成していてもよい。)

【0164】

【化43】



【0165】(ここでR<sup>87</sup>およびR<sup>88</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基またはアリール基である。)

【0166】

【化44】

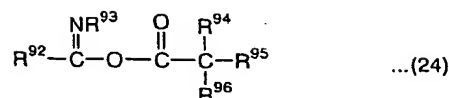


【0167】(ここでR<sup>89</sup>、R<sup>90</sup>およびR<sup>91</sup>は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基またはアリール基である。)

【0168】

【化45】

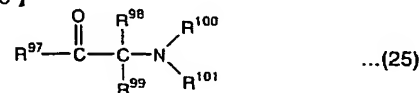
36



【0169】(ここでR<sup>92</sup>は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数1～6のジアルキルアミノ基、ピペリジル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基またはアリール基であり、R<sup>93</sup>は水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはアリール基でありそしてR<sup>94</sup>、R<sup>95</sup>およびR<sup>96</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基またはベンジル基である。)

【0170】

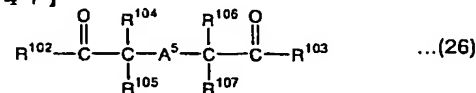
【化46】



【0171】(ここでR<sup>97</sup>は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数1～6のジアルキルアミノ基、ピペリジル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基またはアリール基であり、R<sup>98</sup>およびR<sup>99</sup>はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、メルカプト基、シアノ基、フェノキシ基、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはアリール基でありそしてR<sup>100</sup>およびR<sup>101</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基もしくはベンジル基であるかあるいはR<sup>100</sup>とR<sup>101</sup>は互いに結合してそれらが結合している窒素原子と一緒に炭素数5～6の環状構造を形成していてもよい。)

【0172】

【化47】



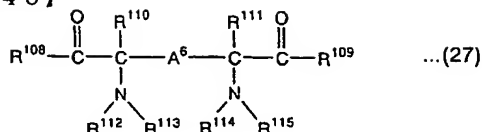
【0173】(ここでR<sup>102</sup>およびR<sup>103</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数1～6のジアルキルアミノ基、ピペリジル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基またはアリール基であり、R<sup>104</sup>～R<sup>107</sup>はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、メルカプト基、シアノ基、フェノキシ基、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはアリール基でありそしてA<sup>5</sup>はモノアルキルアミン、ピペラジン、芳香族ジアミンまたは脂肪族ジアミンの1個または2個の窒素原子に結合する2個の水素原子を除いて生ずる二価の原子団である。)

【0174】

50

37

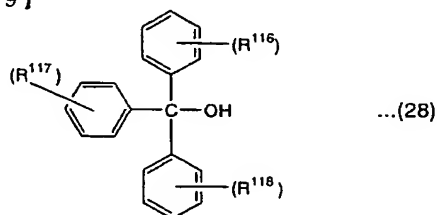
【化48】



【0175】（ここでR<sup>108</sup> およびR<sup>109</sup> はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数1～6のジアルキルアミノ基、ピペリジル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基またはアリール基であり、R<sup>110</sup> およびR<sup>111</sup> はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、メルカプト基、シアノ基、フェノキシ基、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはアリール基であり、R<sup>112</sup> ～R<sup>115</sup> はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基もしくはベンジル基であるかあるいはR<sup>112</sup> とR<sup>113</sup> およびR<sup>114</sup> とR<sup>115</sup> とは、互いに結合してそれらが結合している窒素原子と一緒に炭素数5～6の環状構造を形成していても良く、A<sup>6</sup>は炭素数1～6のアルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基または単結合である。）

【0176】

【化49】



【0177】（ここでR<sup>116</sup> ～R<sup>118</sup> はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルキニル基、炭素数1～6のアルコキシ基またはアリール基である。）

【0178】

【化50】



【0179】（ここでLは、アンモニア、ピリジン、イミダゾール、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 2-シクロヘキサジエン、N, N-ジエチルエチレンジアミンおよびジエチレントリアミンよりなる群から選ばれた少なくとも一種の配位子であり、mは2～6の整数であり、R<sup>119</sup> はアリール基でありそしてR<sup>120</sup> は炭素数1～18のアルキル基である。）

【0180】上記式(19)～(29)の全てにおいて、アルキル基とは直鎖状、分岐鎖状、環状であること

38

ができる。またアリール基とは、ビニル基、プロピレニル基などのアルケニル基；アセチレニル基などのアルキニル基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基をも包括しており、またこれらの水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基またはチオアルキル基に置換されたものも含むものとする。

【0181】これらの感放射線性塩基発生剤のうち、2-ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、トリフェニルメタノール、o-カルバモイルヒドロキシカルバミド、o-カルバモイルオキシム、[[ (2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、ビス[[ (2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサミン、4-(メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタン、(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル) ピロリジン、ヘキサアンミンコバルト(II) トリス(トリフェニルメチルボレート)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン等が好ましいものとして挙げられる。

【0182】上記(C)感放射線性分解剤は、(A)分解性重合体と(B)非分解性化合物の合計100重量部に対して、0.01重量部以上用いることが好ましく、0.05重量部以上用いることがさらに好ましい。

(C)成分が0.01重量部以下の場合、照射光に対する感度が低下しやすくなる。上限値は好ましくは30重量部、より好ましくは20重量部である。

【0183】(D)安定化剤

本発明で使用される(D)安定化剤は、放射線照射後の屈折率変化材料に残存する(A)分解性重合体を安定化し、酸または塩基に対する安定性を付与する機能を有する。この安定化処理により、本発明の方法により形成された屈折率パターンは、屈折率を変化させるために使用した波長付近の光が通過する条件下で使用しても、屈折率の変化が引き起こされることがなく、劣化することがない。

【0184】上記(D)安定化剤としては、例えばアミノ化合物、エポキシ化合物、チラン化合物、オキセタン化合物、アルコキシメチル化メラミン化合物、アルコキシメチル化グリコールウリル化合物、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン化合物、アルコキシメチル化尿素化合物、イソシアネート化合物、シアネート化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物およびシリル化合物(ハロゲン化シリル化合物、その他のシリル化合物)等を挙げることができる。

【0185】上記アミノ化合物としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘ

キシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、アニリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-シクロヘキサンビス(メチルアミン)、1, 3-プロパン-2-オール、2, 2', 2"-トリアミノトリエチルアミン、1, 4-ジアミノ-2, 2, 3, 3-テトラフロロペンタン、1, 5-ジアミノ-2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフロロペンタン、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、アクリログアナミン、パラミン、アミドール、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p, p'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、1, 8-ジアミノナフタレン、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、2-クロロ-4, 6-ジアミノ-S-トリアジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 3'-ジアミノベンジジン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラミン、2, 4-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノベンゾフェノン、トリアミノベンゼン、4, 4'-チオジアニリン、2, 3, 5, 6-テトラプロモ-p-キシリレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-p-キシリレンジアミン、4, 5-メチレンジオキシ-1, 2-フェニレンジアミン、2, 2'-ビス(5-アミノピリジル)サルファイド等を挙げることができる。

【0186】上記エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂、の市販品を示せば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、脂肪族ポリグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【0187】これらの市販品として、以下のものを例示することができる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、エピコート1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828(以上、油化シェルエポキシ(株)製)等を、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、エピコート807(油化シェルエポキシ(株)製)等を、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、エピコート152、同154(以上、油化シェルエポキシ(株)製)、EPPN201、同202(以上、日本化薬

(株)製)等を、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、EOCN-102、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1025、EOCN-1027(以上、日本化薬(株)製)、エピコート180S75(油化シェルエポキシ(株)製)等を、環式脂肪族エポキシ樹脂としては、CY175、CY177、CY179(以上、CIBA-GEIGY A. G製)、ERL-4234、ERL-4299、ERL-4221、ERL-4206(以上、U. C. C社製)、ショーダイン509(昭和電工(株)製)、アラルダイトCY-182、同CY-192、同CY-184(以上、CIBA-GEIGY A. G製)、エピクロン200、同400(以上、大日本インキ工業(株)製)、エピコート871、同872(以上、油化シェルエポキシ(株)製)、ED-5661、ED-5662(以上、セラニーズコーティング(株)製)等を、脂肪族ポリグリシジルエーテルとしては、エポライト100MF(共栄社化学(株)製)、エピオールTMP(日本油脂(株)製)等を挙げることができる。

【0188】上記以外にもフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、3, 3, 3-トリフロロメチルプロピレンオキシド、スチレンオキシド、ヘキサフロロプロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、N-グリシジルフタルイミド、(ノナフロロ-N-ブチル)エポキシド、パーフロロエチルグリシジルエーテル、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、N, N-ジグリシジルアニリン、3-[2-(パーフロロヘキシル)エトキシ]-1, 2-エポキシプロパン等がエポキシ化合物として好適に使用できる。

【0189】上記チイラン化合物としては、上記エポキシ化合物のエポキシ基を、例えばJ. Org. Chem., 28, 229(1963)に示されるようにしてエチレンスルフィド基に置換したものを使用することができる。

【0190】上記オキセタン化合物としては、ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン(商品名「XDO」、東亜合成(株)製)、ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル-フェニル]メタン、ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル-フェニル]エーテル、ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル-フェニル]プロパン、ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル-フェニル]スルホン、ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル-フェニル]ケトン、ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル-フェニル]ヘキサフロロプロパン、トリ[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、テトラ[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン等を挙げることがで

きる。

【0191】上記アルコキシメチル化メラミン化合物、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン化合物、アルコキシメチル化グリコールウリル化合物およびアルコキシメチル化尿素化合物は、それぞれメチロール化メラミン化合物、メチロール化ベンゾグアナミン化合物、メチロール化グリコールウリル化合物およびメチロール化尿素化合物のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られる。このアルコキシメチル基の種類については特に限定されるものではなく、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基等とすることができる。

【0192】これらの市販品としては、例えばサイメル300、同301、同303、同370、同325、同327、同701、同266、同267、同238、同1141、同272、同202、同1156、同1158、同1123、同1170、同1174、同UFR65、同300（以上、三井サイアナムイド（株）製）、ニカラックMx-750、同Mx-032、同Mx-706、同Mx-708、同Mx-40、同Mx-31、同Ms-11、同Mw-30（以上、三和ケミカル（株）製）等を挙げることができる。

【0193】上記イソシアネート化合物としては、例えばフェニレン-1, 3-ジイソシアネート、フェニレン-1, 4-ジイソシアネート、1-メトキシフェニレン-2, 4-ジイソシアネート、1-メチルフェニレン-2, 4-ジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、ビフェニレン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシビフェニレン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニレン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、シクロブチレン-1, 3-ジイソシアネート、シクロペンチレン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキシレン-2, 4-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキシレン-2, 6-ジイソシアネート、1-イソシアネート-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアネートメチルシクロヘキサン、シクロヘキサン-1, 3-ビス（メチルイソシアネート）、シクロヘキサン-1, 4-ビス（メチルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、

エチレンジイソシアネート、テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、ドデカメチレン-1, 12-ジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル等や、これらの有機ジイソシアネートの化学量論的過剰量と2官能性活性水素含有化合物との反応により得られる両末端イソシアネートプレポリマー等を挙げることができる。

【0194】また、場合により上記ジイソシアネートとともに、例えばフェニル-1, 3, 5-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 5, 4'-トリイソシアネート、トリフェニルメタン-2, 4', 4"-トリイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 2', 4'-テトライソシアネート、ジフェニルメタン-2, 5, 2', 5'-テトライソシアネート、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリス（メチルイソシアネート）、3, 5-ジメチルシクロヘキサン-1, 3, 5-トリス（メチルイソシアネート）、1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン-1, 3, 5-トリス（メチルイソシアネート）、ジシクロヘキシルメタン-2, 4, 2'-トリイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート等の3官能以上の有機ポリイソシアネートや、これらの3官能以上の有機ポリイソシアネートの化学量論的過剰量と2官能以上の多官能性活性水素含有化合物との反応により得られる末端イソシアネートプレポリマー等を併用してもよい。

【0195】上記シアネート化合物としては、1, 3-ジシアナートベンゼン、1, 4-ジシアナートベンゼン、1, 3, 5-トリシアナートベンゼン、1, 3-, 1, 4-, 1, 6-, 1, 8-, 2, 6-, または2, 7-ジシアナートナフタレン、1, 3, 6-トリシアナートナフタレン、2, 2'-または4, 4'-ジシアナートビフェニル、ビス（4-シアナートフェニル）メタン、2, 2-ビス（4-シアナートフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（3, 5-ジクロロ-4-シアナートフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-シアナートフェニル）エタン、ビス（4-シアナートフェニル）チオエーテル、ビス（4-シアナートフェニル）スルホン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス（4-シアナートフェニル）プロパン、トリス（4-シアナートフェニル）ホスファイト、トリス（4-シアナートフェニル）ホスフェート、およびフェノール樹脂とハロゲン化シアンの反応より得られるベンゼン多核体のポリイソシアネート化合物（例えば、特公昭45-11712号および55-9433号公報）などを挙げることができる。入手が容易でありかつ、成形性および最終硬化物に良好な性質を与えるという点から、2, 2-ビ

ス(4-シアナートフェニル)プロパンのようなビスフェノールから誘導された2価のシアン酸エステル化合物は、特に良好に使用される。また、フェノールとホルムアルデヒドとの初期縮合物にハロゲン化シアンを反応させて得られるポリシアナートも有用である。

【0196】上記オキサゾリン化合物としては、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)、4-フラン-2-イルメチレン-2-フェニル-4H-オキサゾール-5-オン、1, 4-ビス(4, 5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼン、1, 3-ビス(4, 5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼン、2, 3-ビス(4-イソプロペニル-2-オキサゾリン-2-イル)ブタン、2, 2'-ビス-4-ベンジル-2-オキサゾリン、2, 6-ビス(イソプロピル-2-オキサゾリン-2-イル)ピリジン、2, 2'-イソプロピリデンビス(4-tert-ブチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-イソプロピリデンビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-メチレンビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)等が挙げられる。

【0197】上記オキサジン化合物としては、2, 2'-ビス(2-オキサジン)、4-フラン-2-イルメチレン-2-フェニル-4H-オキサジン-5-オン、1, 4-ビス(4, 5-ジヒドロ-2-オキサジン)ベンゼン、1, 3-ビス(4, 5-ジヒドロ-2-オキサジン)ベンゼン、2, 3-ビス(4-イソプロペニル-2-オキサジン-2-イル)ブタン、2, 2'-ビス-4-ベンジル-2-オキサジン、2, 6-ビス(イソプロピル-2-オキサジン-2-イル)ピリジン、2, 2'-イソプロピリデンビス(4-tert-ブチル-2-オキサジン)、2, 2'-イソプロピリデンビス(4-フェニル-2-オキサジン)、2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチル-2-オキサジン)、2, 2'-メチレンビス(4-フェニル-2-オキサジン)等が挙げられる。

【0198】上記ハロゲン化シリル化合物としては、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン、テトラヨードシラン、トリクロロプロモシラン、ジクロロジプロモシラン等のテトラハロゲン化シリル化合物、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロプロモシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン等のモノアルキルトリハロゲン化シリル化合物、フェニルトリクロロシラン、ナフチルトリクロロシラン、4-クロロフェニルトリクロロシラン、フェニルジクロロプロモシラン等のモノアリールトリハロゲン化シリル化合物、フェノキシトリクロロシラン、フェノキシジクロロプロモシラン等のモノアリールオキシトリハロゲン化シリル化合物、メトキシトリクロロシラン、エトキシトリクロロシラン等のモノアルコキシトリハロゲン化シリル化合物、ジメチルジクロロシラン、メチル(エチル)ジクロロシラン、メチル(シクロヘキシル)ジクロロシラン等のジ

アルキルジハロゲン化シリル化合物、メチル(フェニル)ジクロロシラン等のモノアルキルモノアリールジハロゲン化シリル化合物、ジフェニルジクロロシラン等のジアリールジハロゲン化シリル化合物、ジフェノキシジクロロシラン等のジアリールオキシジハロゲン化シリル化合物、メチル(フェノキシ)ジクロロシラン等のモノアルキルモノアリールオキシジハロゲン化シリル化合物、フェニル(フェノキシ)ジクロロシラン等のモノアリールモノアリールオキシジハロゲン化シリル化合物、ジエトキシジクロロシラン等のジアルコキシジハロゲン化シリル化合物、メチル(エトキシ)ジクロロシラン等のモノアルキルモノアルコキシジクロロシラン化合物、フェニル(エトキシ)ジクロロシラン等のモノアリールモノエトキシジクロロシラン化合物、トリメチルクロロシラン、ジメチル(エチル)クロロシラン、ジメチル(シクロヘキシル)クロロシラン等のトリアルキルモノハロゲン化シリル化合物、ジメチル(フェニル)クロロシラン等のジアルキルモノアリールモノハロゲン化シリル化合物、メチル(ジフェニル)クロロシラン等のモノアルキルジアリールモノハロゲン化シリル化合物、トリフェノキシクロロシラン等のトリアリールオキシモノハロゲン化シリル化合物、メチル(ジフェノキシ)クロロシラン等のモノアルキルジアリールオキシモノハロゲン化シリル化合物、フェニル(ジフェノキシ)クロロシラン等のモノアリールジアリールオキシモノハロゲン化シリル化合物、ジメチル(フェノキシ)クロロシラン等のジアルキルモノアリールオキシモノハロゲン化シリル化合物、ジフェニル(フェノキシ)クロロシラン等のジアリールモノアリールオキシモノハロゲン化シリル化合物、メチル(フェニル)(フェノキシ)クロロシラン等のモノアルキルモノアリールモノアリールオキシモノハロゲン化シリル化合物、トリエトキシクロロシラン等のトリエトキシモノハロゲン化シリル化合物、およびテトラクロロシランの2~5量体等の上記化合物のオリゴマー等が挙げられる。

【0199】上記その他のシリル化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、tert-ブチルジメチルクロロシラン、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、ジエチルアミノトリメチルシラン、トリメチルシラノール、ヘキサメチルジシロキサン、クロルメチルジメチルエトキシシラン、アセチルトリフェニルシラン、エトキシトリフェニルシラン、トリフェニルシラノール、トリエチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリブチルシラノール、ヘキサエチルジシロキサン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、アセトキシエチルジメチルクロロシラン、1, 3-ビス(ヒドロキシブチル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(ヒドロキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、γ-アミノプロピルメトキシシラン、γ-アミノプロピルエトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエ

チル) - $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
 N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラ  
 ン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ジ  
 ブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイ  
 ドプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$  (N-ビニルベ  
 ンジルアミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキ  
 シシラン・塩酸塩、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメ  
 トキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキ  
 シシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエト  
 キシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス  
 (  $\beta$ -メトキシエトキシ) シラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロ  
 ビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロ  
 ビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ - (3, 4-エポキシシク  
 ロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシド  
 キシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロ  
 ビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメト  
 キシシラン、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジ  
 シラザン、N-トリメチルシリルイミダゾール、ビス  
 (トリメチルシリル) ウレア、トリメチルシリルアセト  
 アミド、ビストリメチルシリルアセトアミド、トリメチ  
 ルシリルイソシアネート、トリメチルメトキシシラン、  
 トリメチルエトキシシラン、メチルトリメトキシシラ  
 ン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシ  
 ラン、ジメチルジエトキシシラン、 $\epsilon$ -ブチルジメチル  
 クロロシラン、 $\epsilon$ -ブチルジフェニルクロロシラン、ト  
 リイソプロピルクロロシラン、n-プロピルトリメトキ  
 シシラン、イソブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシ  
 ルトリメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラ  
 ン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、1, 6-ビス  
 (トリメトキシシリル) ヘキサン、ジメチルシリルジ  
 イソシアネート、メチルシリルトリイソシアネート、フ  
 エニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラ  
 ン、およびフェニルシリルトリイソシアネート等が挙げ  
 られる。

【0200】本発明に用いられる (D) 安定化剤として  
 は、上記のうち、アミノ化合物、エポキシ化合物、チエ  
 ラン化合物、オキセタン化合物、オキサゾリン化合物、  
 オキサジン化合物、シリル化合物、イソシアネート化合  
 物およびシアネート化合物が好ましく、その中でもアミ  
 ノ化合物、エポキシ化合物、チエラン化合物、オキセタ  
 ン化合物、オキサゾリン化合物およびオキサジン化合物  
 がさらに好ましく用いられる。そのうちでも特に、エチ  
 レンジアミン、フェニルグリシジルエーテル、3-フェ  
 ノキシプロピレンスルフィド、3, 3, 3, -トリフロ  
 ロプロピレンオキシド、ヘキサメチルジシラザン、 $\gamma$ -  
 アミノプロピルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロ  
 ビルトリメトキシシラン、メチルシリルトリイソシアネ  
 ート等が好ましく用いられる。

【0201】これらの (D) 安定化剤は、単独でまたは  
 2種類以上を組み合わせ用いることができる。また

(D) 成分の使用割合は、(A) 分解性化合物の残存部  
 が十分に反応するように過剰に用いることができるが、  
 通常 (A) 成分 100 重量部に対して 10 重量部以上、  
 好ましくは 30 重量部以上を使用することができる。

(D) 成分の量が 10 重量部未満であると、反応が不十  
 分となり、屈折率変化材料の安定性が不足することがあ  
 る。

【0202】また (D) 安定化剤とともに触媒を使用す  
 ることができる。触媒の使用により、(D) 成分と  
 (A) 分解性化合物の残存部との反応が促進される。

【0203】このような触媒としては、例えば酸触媒、  
 塩基触媒、第四オニウム塩類などが挙げられる。

【0204】上記酸触媒としては、酢酸、メタンスルホ  
 ン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ト  
 リフルオロメタンスルホン酸のような有機酸や、塩酸、  
 硫酸、硝酸のような無機酸が、上記塩基触媒としては、  
 炭酸ナトリウム、炭酸カリウムまたは炭酸リチウムのよ  
 うなアルカリ金属炭酸塩類；炭酸水素ナトリウム、炭酸  
 水素カリウムまたは炭酸水素リチウムのようなアルカリ  
 金属重炭酸塩類；酢酸ナトリウムのようなアルカリ金属  
 酢酸塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウムまたは水  
 素化カリウムのようなアルカリ金属水素化物類；水酸化  
 ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化リチウムのよ  
 うなアルカリ金属水酸化物類；ナトリウムメトキシド、  
 ナトリウムエトキシド、カリウム $\epsilon$ -ブトキシドまたは  
 リチウムメトキシドのようなアルカリ金属アルコキシド  
 類；メチルメルカプタンナトリウムまたはエチルメルカ  
 プタンナトリウムのようなメルカプタンアルカリ金属  
 類；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロ  
 ビルエチルアミン、N-メチルモルホリン、ピリジン、  
 4- (N, N-ジメチルアミノ) ピリジン、N, N-ジ  
 メチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、1, 5-  
 ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン、1, 4-  
 ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン (DABC  
 O) または 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウン  
 デク-7-エン (DBU) のような有機アミン類；メチ  
 ルリチウム、エチルリチウムまたはブチルリチウムのよ  
 うなアルキルリチウム類；リチウムジイソプロピルアミ  
 ドまたはリチウムジシクロヘキシルアミドのようなリチ  
 ウムアルキルアミド類などが、さらに上記第四オニウム  
 塩類としては、例えばテトラブチルアンモニウムクロラ  
 イド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチ  
 ルアンモニウムヨード、テトラブチルアンモニウムアセ  
 テート、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラ  
 ブチルホスホニウムブロミド、セチルトリメチルアンモ  
 ニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウムブロミ  
 ド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、その  
 他を挙げることができる。また、18-クラウン-6-  
 エーテルと、塩化カリウム、臭化カリウム、沃化カリウ  
 ム、塩化セシウム、カリウムフェノキシド、ナトリウム

フェノキシド、安息香酸カリウムなどの塩類とを組み合わせることで触媒として用いることもできる。

【0205】これらの中で好ましい触媒としては、p-トルエンスルホン酸、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム、カリウムt-ブトキシド、トリエチルアミン、DBU、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムブロミド、18-クラウン-6-エーテル/カリウムフェノキシドを挙げることができる。

【0206】これらの触媒の使用量は、(D)成分としてアミノ化合物、アルコキシメチル化メラミン化合物、アルコキシメチル化グリコールウリル化合物、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン化合物、アルコキシメチル化尿素化合物、およびハロゲン化シリル化合物を用いるときは、(D)成分1当量に対して、2モル以下の使用量が好ましく用いられる。

【0207】また、(D)成分としてエポキシ化合物、チラン化合物、オキセタン化合物、イソシアネート化合物、シアネート化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、その他のシリル化合物を用いるときは、

(D)成分1当量に対して、0.2モル以下の使用量が好ましく用いられる。

【0208】なおここで(D)成分の使用当量数は、

(D)成分の使用量(モル)に当該(D)成分中に含まれる反応性基の数を乗じて得られる値であり、反応性基の数とは、(D)成分の種類により下記のように定義される。

【0209】アミノ化合物の場合；窒素原子の数

エポキシ化合物の場合；エポキシ基の数

チラン化合物の場合；エチレンスルフィド基の数

オキセタン化合物の場合；オキセタニル基の数

アルコキシメチル化メラミン化合物、アルコキシメチル化グリコールウリル化合物、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン化合物およびアルコキシメチル化尿素化合物の場合；アルコキシメチル基の数

イソシアネート化合物の場合；イソシアネート基の数

シアネート化合物の場合；シアネート基の数

オキサゾリン化合物の場合；オキサゾリル基の数

オキサジン化合物の場合；オキサジル基の数

ハロゲン化シリル化合物；ケイ素原子に結合しているハロゲン原子の数

その他のシリル化合物；ケイ素原子の数

【0210】＜その他の成分＞本発明で使用する屈折率変化性組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて、その他の添加剤が含有されていてもよい。このような添加剤としては、紫外線吸収剤、増感剤、界面活性剤、耐熱性改良剤、接着助剤等が挙げられる。

【0211】上記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール類、サリシレート類、ベンゾフェノン類、置換アクリロニトリル類、キサンテン類、クマリン類、フラボン類、カルコン類化合物等の紫外線吸収剤が

挙げられる。具体的にはチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のチヌビン234(2-(2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール)、チヌビン571(ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体)、チヌビン1130(メチル-3-(3-t-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート-ポリエチレングリコール(分子量300)との縮合物)、1,7-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、ジベンジリデンアセトンなどがある。

【0212】紫外線吸収剤を添加することにより、本発明の屈折率変化性組成物における放射線照射部の表面からの深さが深くなるにつれ(C)成分からの酸または塩基発生量を徐々に減少させることができ、GRIN形成手段として有用である。これらの紫外線吸収剤の使用割合は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して、好ましくは30重量部以下、より好ましくは20重量部以下である。

【0213】上記増感剤としては、例えば3-位および/または7-位に置換基を有するクマリン類、フラボン類、ジベンザルアセトン類、ジベンザルシクロヘキサン類、カルコン類、キサンテン類、チオキサンテン類、ポルフィリン類、フタロシアニン類、アクリジン類、アントラセン類等を用いることができる。

【0214】増感剤の使用割合は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して、好ましくは30重量部以下、より好ましくは20重量部以下である。

【0215】また、上記界面活性剤は、塗布性の改善例えばストリーションの防止や、現像性の改良を行うために添加することができる。

【0216】界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジアルキルエステル類の如きノニオン系界面活性剤；エフトップEF301、同EF303、同EF352(以上、新秋田化成(株)製)、メガファックF171、同F172、同F173(以上、大日本インキ工業(株)製)、フロラードFC430、同FC431(以上、住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(以上、旭硝子(株)製)等の商品名で市販されている非素系界面活性剤；オルガノシロキサ

ンポリマー K P 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系 (共) 重合体ポリフロー No. 57、95 (共栄社化学 (株) 製) 等の商品名で市販されているその他の界面活性剤を用いることができる。

【0217】これらの界面活性剤の使用割合は、(A) 成分と (B) 成分の合計量 100 重量部に対して、好ましくは 2 重量部以下、より好ましくは 1 重量部以下である。

【0218】また、上記接着助剤は、基板との密着性を改良するために添加することができ、シランカップリング剤等が好ましく用いられる。

【0219】上記耐熱性改良剤としては、多価アクリレート等の不飽和化合物などを添加することができる。

【0220】さらに、本発明で使用する屈折率変化材料においては、必要に応じて、帯電防止剤、保存安定剤、ハレーション防止剤、消泡剤、顔料、熱酸発生剤等を添加することもできる。

【0221】＜屈折率パターンの形成＞本発明において、上記の屈折率変化性組成物を用いることにより、例えば次のようにして屈折率パターンを形成することができる。

【0222】まず、屈折率変化性組成物を、例えばその固形分の濃度が 5~70 重量%となるよう溶剤に溶解または分散し、組成物を調製する。必要に応じて孔径 0.1~10  $\mu\text{m}$  程度のフィルターで濾過した後使用してもよい。

【0223】その後、この組成物をシリコンウェハー等の基板の表面に塗布し、ブレードを行うことにより溶剤を除去して屈折率変化性組成物の塗膜を形成する。次いで、形成された塗膜に、例えばパターンマスクを介して、その一部に対して放射線照射処理を行い、次いで加熱を行うことにより屈折率変化性組成物の放射線照射部と放射線未照射部での屈折率差が形成される。

【0224】放射線の照射により (C) 成分の感放射線性分解剤から酸または塩基が生成され、この酸または塩基が (A) 成分に作用して (A) 成分を分解する。この分解物は主に放射線照射後の加熱時に逃散する。その結果、放射線照射部と放射線未照射部との間に屈折率の差が生じることになる。

【0225】また、上記加熱時に、酸または塩基と反応せずに残存する (A) 成分と (D) 成分が反応して、形成された屈折率パターンを安定化する。

【0226】本発明に使用される屈折率変化性組成物を含有する溶液を調製するための溶媒としては、上記

(A)、(B)、(C)、(D) および任意に添加されるその他の添加剤の各成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。

【0227】具体的には、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、i s o -プロパノール、ブタノール、

エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、などのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；

【0228】および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチ



ル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチル、などのエステル類；

【0229】トリフルオロメチルベンゼン、1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ヘキサフルオロシクロヘキサン、ペルフルオロジメチルシクロヘキサン、ペルフルオロメチルシクロヘキサン、オクタフルオロデカリン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンなどのフッ素原子含有溶媒が挙げられる。

【0230】これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、アルコール類、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類およびジエチレングリコール類が好ましく用いられる。

【0231】さらに前記溶媒とともに高沸点溶媒を併用することもできる。併用できる高沸点溶媒としては、例えばN-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどが挙げられる。

【0232】本発明で使用される屈折率変化性組成物は、放射線を照射するにあたり、用途を考慮した上で各種形状に成形される。例えばロッド状、ファイバー状、長板状、球状、フィルム状、レンズ状などが挙げられるがこれに限定されるものではない。その成形方法についても通常用いられる方法を用いることができる。例えば射出成形、圧縮成形、ブロー成形、押し出し、箱枠内重合法、削り出し法、引き延ばし法、加熱冷却法、CVD蒸着法、焼結法、スキャン法などが挙げられる。また光学成形体の用途によってはスピンコート法、スリット法、バーコート法、溶媒キャスト法、LB法、スプレー法、ロールコート法、凸版印刷法、スクリーン印刷法等

も用いることができる。

【0233】この成形処理において加熱処理（以下、「プレベーク」という。）を行なうのが好ましい。その加熱条件は、本発明の材料の配合組成、各添加剤の種類等により変わるが、好ましくは30～200℃、より好ましくは40～150℃であり、ホットプレートやオーブン、赤外線などを使用して加熱することができる。

【0234】放射線照射処理に使用される放射線としては、波長365nmのi線、404nmのh線、436nmのg線、キセノンランプ等の広域波長光源等の紫外線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線、可視光およびこれらの混合線等が挙げられる。これらのうち、紫外光および可視光が好ましい。照度としては照射波長などにもよるが、0.1mW/cm<sup>2</sup>～100mW/cm<sup>2</sup>とすることが最も反応効率が良く好ましい。これらの放射線は、パターンマスクを介して照射することで、感放射線性屈折率変化材料をパターンニングすることが可能である。パターンニング精度としては、使用する光源などにも影響を受けるが、0.2μm程度の解像性をもつ屈折率変化分布の光学部品の製造が可能である。

【0235】本発明では、露光後に加熱処理（放射線照射後ベーク（PEB））を行うのが好ましい。その加熱には、上記プレベークと同様な装置が使用でき、その条件は任意に設定することができる。好ましい加熱温度は30～150℃であり、より好ましくは30～130℃である。また、放射線照射後ベークと連続してあるいは別個に、残存する（A）成分と（D）成分とを反応させる安定化のための加熱処理を行うのが好ましい。安定化のための加熱処理は35～200℃が好ましく、より好ましくはPEBの温度より10℃以上高い温度であり、さらに好ましくはPEBの温度より20℃以上高い温度である。

【0236】さらに、放射線未照射部に残存する（C）成分などを分解し、材料の安定性をさらに高めるために再露光処理を行うことができる。

【0237】再露光処理は、例えば、屈折率を変化させる工程で用いた放射線と同様の波長の放射線を、同様の露光量にてパターン全面に照射することで実施できる。

【0238】所望によりさらに加熱処理を行うことにより材料の安定性をさらに高めることができる。このときの加熱には材料成形時のプレベークと同様な装置が使用でき、その条件は任意に設定することができる。

【0239】また、本発明によれば、本発明の屈折率パターン形成法は、上記（A）成分、（B）成分および（C）成分からなる屈折率変化性組成物にパターンマスクを介して放射線を照射し、次いで（D）安定化剤で処理することによっても実施することができる。

【0240】安定化剤 (D) による処理は、露光後ベークを実施した後に行うのが好ましい。

【0241】(D) 安定化剤は、放射線照射後の屈折率変化材料に残存する (A) 分解性化合物を安定化し、酸または塩基に対する安定性を付与する機能を有する。この安定化処理により、本発明の方法により形成された屈折率パターンは、屈折率を変化させるために使用した波長付近の光が通過する条件下で使用しても、屈折率の変化が引き起こされることがなく、劣化することがない。

【0242】(D) 安定化剤としては、前記具体例の他に、さらにアンモニアやトリエチルアミンの如き低沸点化合物を使用することができる。

【0243】安定化処理における放射線照射後の屈折率変化性組成物と (D) 安定化剤との接触には、適宜の方法を採用できるが、例えば (D) 成分および場合により触媒を適当な溶媒に溶解して溶液状態で屈折率変化性組成物と接触することができ、あるいは、(D) 成分が接触条件下で液体または気体の場合には (D) 成分 100% の状態でそのまま接触させることもできる。

【0244】上記 (D) 安定化剤と (A) 成分との反応において溶媒を使用する場合の溶媒は、(D) 成分および任意に添加される触媒を溶解し、(A) 成分を溶解しないものが好ましい。このような溶媒を選択すれば、得られる屈折率パターンの表面に荒れが生ずることがない。

【0245】このような溶媒としては、例えば水；メタノール、エタノール、iso-プロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；n-ヘキサン、n-ヘプタ

ン、n-オクタンなどの脂肪族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；および酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類；トリフルオロメチルベンゼン、1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ヘキサフルオロシクロヘキサン、ペルフルオロジメチルシクロヘキサン、ペルフルオロメチルシクロヘキサン、オクタフルオロデカリン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンなどのフッ素原子含有溶媒が挙げられる。

【0246】これらの溶剤の中で、水、アルコール類、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、およびフッ素原子含有溶媒が好ましく用いられる。

【0247】(D) 安定化剤と (A) 分解性化合物の残存部との反応を行う際の反応温度は通常 0~130℃とすることができ、反応時間は通常 10 秒~1 時間とすることができ。

【0248】さらに、放射線未照射部に残存する (C) 成分などを分解し、材料の安定性をさらに高めるために再露光処理を行うことができる。

【0249】なお、上記安定化処理を含む屈折率パターン形成法について記載のない事項は、前述の屈折率パターン形成法について記載の事項がそのままあるいは当業者に自明の変更の下で適用されると理解されるべきである。

【0250】さらに、本発明によれば、本発明の屈折率パターン形成法は、上記 (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分からなる屈折率変化性組成物にパターンを介して放射線を照射し、次いで加熱して未露光部の (A) 分解性化合物を分解せしめることによって実施することもできる。

【0251】上記加熱は、好ましくは放射線照射後ベークの温度より 10℃以上高い温度で実施するのが好ましい。例えば 170℃以上の温度が好ましく、200℃以上の温度がさらに好ましい。

【0252】上記加熱により、未露光部に残存していた (A) 分解性化合物は分解や昇華により除去され、好ま

しくは空孔を実質的に形成しない。

【0253】なお、(D)成分を含まない場合の上記屈折率パターン形成法について記載のない事項は、前述のパターン形成法について記載の事項のうち関連のある事項がそのままあるいは当業者に自明の変更の下で適用されると理解されるべきである。

【0254】上記のようにして種々の方法により形成された本発明の屈折率パターンは、好ましくは放射線照射部（第1領域）の屈折率の方が放射線未照射部（第2領域）の屈折率より小さくなる。この差は、本発明に用い

る屈折率変化性組成物中の（A）成分と（B）成分の種

類と含有量を調整することにより、任意に調整でき、例えば屈折率差の最大値を0.02より大きい値とすることができる。

【0255】本発明の屈折率パターンは、放射線照射部に空隙を有しているかあるいは有していない。

【0256】また、放射線照射部が空隙を有する場合には、その空隙率は好ましくは10～99.9%、より好ましくは15～99.9%、特に好ましくは20～9

9.9%である。

【0257】さらに、放射線照射部および未照射部の弾性率は、好ましくはそれぞれ0.3GPa以上および1GPa以上であり、さらに好ましくはそれぞれ0.5GPa以上および3GPa以上である。

【0258】放射線照射部の弾性率は、好ましくは放射線未照射部のそれより小さい。

【0259】また、本発明の屈折率パターンは、前述のように屈折率を変化させるために使用した波長付近の光が通過する条件下で使用しても、屈折率の変化が引き起

こされることがなく、劣化することがないため、光エ

レクトロニクスやディスプレイ分野に使用される光学材料として極めて有用である。

【0260】本発明の屈折率パターンは、十分に大きな屈折率差を有し、しかも形成された屈折率差は光、熱に対して安定であることから、光エレクトロニクスやディスプレイ分野に使用される光学材料として極めて有用である。本発明の屈折率パターンは、その他フォトアレ

イ、レンズ各種、フォトカプラ、フォトインタラプタ、偏光ビームスプリッタ、ホログラム、シングルモード/マルチモード等光ファイバ、バンドルファイバ、ライト

各種形状に成形される。

【0262】例えばロッド状、ファイバー状、長板状、球状、フィルム状、レンズ状などが挙げられるがこれに限定されるものではない。その成形方法についても通常用いられる方法を用いることができ、例えば射出成形、圧縮成形、ブロー成形、押し出し、箱枠内重合法、削り出し法、引き延ばし法、加熱冷却法、CVD蒸着法、焼結法、スキャン法などが挙げられる。また光学成形体の用途によってはスピンコート法、スリット法、バーコート法、溶媒キャスト法、LB法、スプレー法、ロールコート法、凸版印刷法、スクリーン印刷法等も用いることができる。

【0263】光照射処理に使用される光としては、波長365nmのi線、404nmのh線、436nmのg線、キセノンランプ等の広域波長光源等の紫外線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線、可視光およびこれらの混合線等が挙げられる。これらのうち、紫外光および可視光が好ましい。照度としては照射波長などにもよるが、0.1mW/cm<sup>2</sup>～100mW/cm<sup>2</sup>とすることが最も反応効率が良く好ましい。これらの放射線は、パターンマスクを介して照射することで、感放射線性屈折率変化性組成物をパターンニングすることが可能である。パターンニング精度としては、使用する光源など影響を受けるが、0.2μm程度の解像性をもつ屈折率変化分布の光学部品の製造が可能である。

【0264】本発明においては、露光後に加熱処理（以下、「露光後ベーク」という。）を行なうのが好ましい。その加熱条件は、本発明の材料の配合組成、各添加剤の種類等により変わるが、好ましくは30～200℃、より好ましくは40～150℃であり、ホットプレートやオーブン、赤外線などを使用して加熱することができる。

【0265】本発明の光学部品の屈折率分布における最大屈折率と最小屈折率の差は、前述のようにその用途に応じて任意に設定することができるが、例えば0.02以上とすることができ、必要に応じて0.03以上、さらに0.05以上、0.08以上とすることができる。

【0266】次に具体的な例として、光ファイバー、レンズ、光導波路、回折格子、ホログラム素子および記録媒体の形成方法について詳述する。

【0267】＜光ファイバーの形成方法＞光ファイバーは適宜の方法により形成することができるが、例えば、以下の方法によることができる。

【0268】光ファイバーを形成するための感光性屈折率変化性組成物は、適当な溶媒に溶解させた状態で使用することができる。このとき使用する溶媒としては、沸点が50℃～200℃の溶媒を使用することができ、溶液中の固形分濃度は50～80%とすることができる。

この溶液をファイバーの原液として用い、脱泡後、加熱延伸、レーザー照射延伸、押し出し等でファイバー形状を形成する。このときの孔径としては0.1～1.0mm、延伸速度としては0.1～1,000m/min程度の値を採用することができる。

【0269】次に、上記のように形成したファイバーに対し、光源をリング状に光ファイバーや反射板などを用いてファイバーの周囲から中心に向かって均一に光照射を行い、その後、露光後ベークを行うことにより、本発明の光ファイバーを形成することができる。このときの露光後ベーク温度は50℃～200℃、ベーク時間として1秒～30分程度の加熱条件とすることができる。加熱熱源としては、赤外線ランプ等の適宜の熱源を使用することができる。

【0270】この際、光の照射量の調整や波長の選択、また紫外線吸収剤の利用により、中心軸から周囲にかけて放射線状に屈折率が減少する分布のGI型光ファイバーを形成することができる。

【0271】以上述べた、ファイバーの延伸装置、放射線照射装置、加熱装置は連続した工程とすることができる。これにより連続してGI型光ファイバーなどを製造することが可能である。

【0272】＜レンズの形成方法＞本発明のレンズは適宜の方法で形成することができるが、例えば以下の方法によることができる。

#### 【0273】①凹レンズ能を持つGRINレンズの形成方法

レンズの形成に用いる感光性屈折率変化性組成物は、適当な溶媒に溶解させた状態で使用することができる。このとき使用する溶媒としては、沸点が50℃～200℃の溶媒を使用することができ、溶液中の固形分濃度は50～80%とすることができる。この溶液をホットプレス等により所望の形状の円板状に成形する。次いで、円板の中心部の露光量が大きく、円周部に行くに連れて露光量が減少するように光照射を行い、その後露光後ベークを施すことにより、凹レンズ能を持つGRINレンズを形成することができる。このときの照射装置は、例えば図1に示すようなものを用いることができる。図1の照射装置は、円板状の試料1の前に開閉自在な絞り2を取り付け、上記光源の平行光のみを絞り2を閉めた状態から徐々に開きながら照射を行い、1秒～5分間で完全に絞り2が開放されるようにシャッター速度を調節することにより、前記の露光状態を実現するものである。露光後ベークの加熱条件としては、50～200℃にて1秒～30分程度を採用することができる。

#### 【0274】②凸レンズ能を持つGRINレンズの形成方法

上記①と同様の円板状の試料に対し、円板の円周部の露光量が大きく、中心部に行くにつれて露光量が少なくなるように光照射を行った後、露光後ベークをすることに

より、凸レンズ能を有するGRINレンズを得ることができる。このような露光状態は、例えば円筒上下部を遮光した状態で、側面からのみ光が均一に入射するようにすれば実現できる。側面からの均一な光照射には、光ファイバーや反射板等を利用することができる。露光後ベークは、上記①と同様の条件を採用することができる。

【0275】＜光導波路の形成方法＞本発明の光導波路は適宜の方法で形成することができるが、例えば以下の方法によることができる。

【0276】光導波路を形成するための感光性屈折率変化性組成物は、適当な溶媒に溶解させた状態で使用することができる（A液）。このとき使用する溶媒としては、沸点が50℃～200℃の溶媒を使用することができ、溶液中の固形分濃度は20～60%とすることができる。この溶液とは別に、（B）成分に熱酸発生剤および/または光酸発生剤を加えた組成物溶液を調整する（B液）。この溶液中の固形分濃度は20～60%とすることができ、溶媒としては沸点が50℃～200℃程度のものを使用できる。

【0277】まずシリコンやガラスなどの適宜の基板の上に、B液を塗布し、溶媒を除去することにより、厚み1～50μm程度の塗膜を形成する。この塗膜が、下部クラッド層となる。このときの塗布方法としては、スピコートやスリットコート等の適宜の方法が採用でき、溶媒除去の条件としては、50℃～150℃で1分～30分程度の加熱を行うことができる。次に、A液を上記で形成した下部クラッド層の上に塗布、溶媒を除去し、厚み1～50μm程度の中間層を形成する。塗布方法および溶媒除去の条件としては、上記と同様とすることができる。

【0278】次いで、導波路のパターンがコア部分において遮光されたフォトマスクを用いて、光を照射した後、露光後ベークを実施する。この際に、未露光部がコア部分となり、露光部が側部クラッド層となる。露光後ベークの条件としては、50℃～200℃で1秒～30分程度とすることができる。この上に次いで再度B液を塗布、溶媒を除去し、厚み1～50μm程度の上部クラッド層を形成することで光導波路を形成することができる。ここで得られた光導波路は、上部、下部に熱酸発生剤を含ませてあるため、コア層と上下のクラッド層の界面は若干発生した酸の拡散が生じる。これにより上部、側部、下部ともコア層とクラッド層との界面は屈折率が徐々に変化する構造を取ることができ、得られる光導波路はGI型となる。

【0279】＜記録媒体の形成方法＞本発明の記録媒体は適宜の方法で形成することができるが、例えば以下の方法によることができる。

【0280】記録媒体を形成するための感光性屈折率変化性組成物は、適当な溶媒に溶解させた状態で使用することができる。このとき使用する溶媒としては、沸点が

50℃～200℃の溶媒を使用することができ、溶液中の固形分濃度は5～50%とすることができる。この溶液を、アルミ等の適当な金属を60nm程度の厚みで堆積した、平坦なプラスチック等の基板上に塗布、溶媒を除去して厚さ0.1～10μm程度の塗膜を形成する。このときの塗布方法としては、スピンコートやスリットコート等の適宜の方法を使用することができ、溶媒除去に当たっては、50℃～150℃で1分～30分程度の加熱によることができる。その後、ピッチ幅0.2μm～0.5μm程度でトラックピッチ1.6μmのフォトマスクを介し、光を照射した後、露光後ベークを実施することにより、光記録媒体を形成することができる。このときの露光後ベークの条件としては、例えば50℃～200℃で1秒～30分とすることができる。

【0281】＜回折格子の形成方法＞本発明の回折格子は適宜の方法で形成することができるが、例えば以下の方法によることができる。

【0282】回折格子を形成するための感光性屈折率変化性組成物は、適当な溶媒に溶解させた状態で使用することができる。このとき使用する溶媒としては、沸点が50℃～200℃の溶媒を使用することができ、溶液中の固形分濃度は20～60%とすることができる。

【0283】この溶液をガラス等適宜の基板の表面上に塗布、溶媒を除去して厚み1～50μm程度の薄膜を形成した。塗布方法としては、スピンコートやスリットコート等適宜の方法を採用することができ、溶媒の除去方法としては、50℃～150℃で1分～30分程度の加熱によることができる。

【0284】この塗膜に光をスリット状に照射したのち、露光後ベークすることにより、回折格子を形成することができる。スリット状の光を照射する方法としては、例えば図2に示すような方法を使用することができる。図2は、平行の照射光を斜めに置いた反射板で反射させてフィルム状の塗膜に照射する方法を示している。塗膜には直接光と反射光から形成される干渉パターンが照射されることになる。照射とともに図の矢印方向に0.1～100μm/min程度の速度で試料を移動させることにより、結果として0.3μm以上で任意の周期を持つ回折格子を形成することができる。この方法によると、緻密な屈折率分布を与えることができる。

【0285】スリット状の光を照射する別の方法として、上記と同様に形成した塗膜に、複数の放射線を異なる方向から照射し干渉させる方法や、スリットを介して光を照射する方法などを用いることもできる。いずれの方法も光の照射角度や鏡の角度を変化させることにより、所望の周期を有する回折格子を形成することが可能となる。上記露光後ベークの条件としては、例えば50℃～200℃で1秒～30分の加熱を行うことができる。

【0286】＜ホログラム素子の形成方法＞本発明のホ

ログラム素子は適宜の方法で形成することができるが、例えば以下の方法によることができる。

【0287】ホログラム素子を形成するための感光性屈折率変化性組成物は、適当な溶媒に溶解させた状態で使用することができる。このとき使用する溶媒としては、沸点が50℃～200℃の溶媒を使用することができ、溶液中の固形分濃度は20～60%とすることができる。

【0288】この溶液をガラス等適宜の基板の表面上に塗布、溶媒を除去して厚み1～50μm程度の薄膜を形成した。塗布方法としては、スピンコートやスリットコート等適宜の方法を採用することができ、溶媒の除去方法としては、50℃～150℃で1分～30分程度の加熱によることができる。

【0289】この塗膜に干渉パターンを照射した後、露光後ベークを行うことにより、ホログラフィー技術における記録媒体（ホログラム）とすることができる。すなわち記録したい物体を透過させた信号光と、同じ光源から直接得られた参照光を干渉させて塗膜に照射し、屈折率を変化させることにより物体の像を塗膜に記録できる。上記露光後ベークの条件としては、例えば50℃～200℃で1秒～30分の加熱を行うことができる。

【0290】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0291】また、以下において、重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、昭和電工（株）製のGPCクロマトグラフSYSTEM-21を用いて測定した。

【0292】(A) 成分の合成例

合成例1

1Lのフラスコに単量体としてo-フタルアルデヒド50重量部とテトラヒドロフラン500重量部を、窒素置換した反応容器に仕込み、-78℃に冷却した。これに、n-ブチルリチウム（1.5モル/l）のn-ヘキサン溶液1.0重量部を加え、窒素雰囲気下において-78℃で4時間冷却下で攪拌した。

【0293】得られた反応溶液に無水酢酸0.8重量部とピリジン0.6重量部を冷却した状態で加え、引き続き-78℃で2時間攪拌を行った。反応液を減圧下、60℃の加熱により100mlに濃縮後、5Lのイオン交換水に10分間で投入した。析出物をテトラヒドロフラン50重量部で再溶解させ、5Lのイオン交換水で再沈精製し、50℃にて真空乾燥を行い45重量部の化合物（A-1）を得た。得られた化合物の重量平均分子量は26,000であった。

【0294】合成例2

1Lのフラスコに単量体としてo-フタルアルデヒド45重量部とベンズアルデヒド5重量部、およびテトラヒドロフラン500重量部を、窒素置換した反応容器に仕込み、-78℃に冷却した。これに、n-ブチルリチウ

ム(1.5モル/l)のn-ヘキサン溶液1.0重量部を加え、窒素雰囲気下において-78℃で48時間冷却下で撹拌した。得られた反応溶液に無水酢酸0.8重量部とピリジン0.6重量部を冷却した状態で加え、引き続き-78℃で2時間撹拌を行った。反応液を減圧下、60℃の加熱により全量を100mlに濃縮後、5Lのイオン交換水に10分間で連続的に投入した。析出物をテトラヒドロフラン50重量部で再溶解させ、5Lのイオン交換水で再沈精製し、50℃にて真空乾燥を行い43重量部の化合物(A-2)を得た。得られた化合物の重量平均分子量は15,000であった。

#### 【0295】合成例3

1Lのフラスコに単量体としてo-フタルアルデヒド45重量部とグルタルアルデヒド5重量部、およびテトラヒドロフラン500重量部を、窒素置換した反応容器に仕込み、-78℃に冷却した。これに、n-ブチルリチウム(1.5モル/l)のn-ヘキサン溶液1.0重量部を加え、窒素雰囲気下において-78℃で48時間冷却下で撹拌した。得られた反応溶液に無水酢酸0.8重量部とピリジン0.6重量部を冷却した状態で加え、引き続き-78℃で2時間撹拌を行った。反応液を減圧下、60℃の加熱により全量を100mlに濃縮後、5Lのイオン交換水に10分間で連続的に投入した。析出物をテトラヒドロフラン50重量部で再溶解させ、5Lのイオン交換水で再沈精製し、50℃にて真空乾燥を行い45重量部の化合物(A-3)を得た。得られた化合物の重量平均分子量は20,000であった。

#### 【0296】合成例4

1Lのフラスコに単量体として4-クロロ-o-フタルアルデヒド25重量部と塩化メチレン500重量部を、窒素置換した反応容器に仕込み、-78℃に冷却した。これに、三フッ化ホウ素エーテル錯体0.1重量部を加え、窒素雰囲気下において-78℃で48時間冷却下で撹拌した。得られた反応溶液に無水酢酸0.8重量部とピリジン0.6重量部を冷却した状態で加え、引き続き-78℃で2時間撹拌を行った。反応液を減圧下、60℃の加熱により全量を50mlに濃縮後、3Lのイオン交換水に5分間で連続的に投入した。析出物をテトラヒドロフラン30重量部で再溶解させ、3Lのイオン交換水で再沈精製し、50℃にて真空乾燥を行い46重量部の化合物(A-4)を得た。得られた化合物の重量平均分子量は48,000であった。

#### 【0297】合成例5

1Lのフラスコに単量体として4-ブロモ-o-フタルアルデヒド25重量部と塩化メチレン500重量部を、窒素置換した反応容器に仕込み、-78℃に冷却した。これに、三フッ化ホウ素エーテル錯体0.1重量部を加え、窒素雰囲気下において-78℃で48時間冷却下で撹拌した。得られた反応溶液に無水酢酸0.8重量部とピリジン0.6重量部を冷却した状態で加え、引き続き

-78℃で2時間撹拌を行った。反応液を減圧下、60℃の加熱により全量を50mlに濃縮後、3Lのイオン交換水に5分間で連続的に投入した。析出物をテトラヒドロフラン30重量部で再溶解させ、3Lのイオン交換水で再沈精製し、50℃にて真空乾燥を行い47重量部の化合物(A-5)を得た。得られた化合物の重量平均分子量は53,000であった。

#### 【0298】合成例6

1Lのフラスコに単量体としてo-フタルアルデヒド50部、およびテトラヒドロフラン500部を、窒素置換した反応容器に仕込み、-78℃に冷却した。これに、n-ブチルリチウム(1.5モル/l)のn-ヘキサン溶液0.2部を加え、窒素雰囲気下において-78℃で48時間冷却下で撹拌した。得られた反応溶液に無水酢酸0.8重量部とピリジン0.6重量部を冷却した状態で加え、引き続き-78℃で2時間撹拌を行った。反応液を減圧下、60℃の加熱により全量を100mlに濃縮後、5Lのイオン交換水に10分間で連続的に投入した。析出物をテトラヒドロフラン50重量部で再溶解させ、5Lのイオン交換水で再沈精製し、50℃にて真空乾燥を行い45gの化合物(A-6)を得た。得られた化合物の重量平均分子量は110,000であった。

#### 【0299】合成例7

アルゴン雰囲気下で500mlの三つ口フラスコに1,4-ベンゼンチオール33.05gと1,4-ジ(2-ニトロビニル)ベンゼン66.06gをN-メチルピロリドン100gに溶解させた。これに、N-メチルモルホリン1.55gをN-メチルピロリドン10gに溶解させた溶液を、撹拌しながら氷冷下で1時間かけて投入した。投入終了後、反応液を室温で放置し、24時間かけて重合を行った。重合終了後、テトラヒドロフラン-メタノールで2度再沈精製を行った。析出した重合体をろ別後、50℃にて真空乾燥を行い72.80gの化合物(A-7)を得た。得られた化合物の重量平均分子量は5,800であった。

#### 【0300】合成例8

アルゴン雰囲気下で500mlの三つ口フラスコにテレフタル酸クロリド49.84gを150mlのクロロホルムに溶解させ、そこに1,4-ベンゼンチオール33.05gと水酸化カリウム16.83gを150mlのイオン交換水に溶解させたものを加えて撹拌し界面重合を行った。反応を6時間行ったあと、テトラヒドロフラン-メタノールで2度再沈精製を行った。析出した重合体をろ別後、50℃にて真空乾燥を行い61.28gの化合物(A-8)を得た。得られた化合物の重量平均分子量は27,600であった。

#### 【0301】合成例9

アルゴン雰囲気下で500mlの三つ口フラスコに1,4-ベンゼンチオール33.05gとp-フェニレンジイソシアネート48.04gおよび触媒としてジブチル



チンジクロリド0.12gをジメチルスルホキシド200gに溶解させた。投入終了後、反応液を60℃になるように加熱し、24時間かけて重合を行った。重合終了後、テトラヒドロフラン-メタノールで2度再沈精製を行った。析出した重合体をろ別後、50℃にて真空乾燥を行い66.50gの化合物(A-9)を得た。得られた化合物の重量平均分子量は15,000であった。

#### 【0302】合成例10

アルゴン雰囲気下で1Lの三口フラスコに4-ニトロ-1,3-フェニレンジクロロホルメート92.42gを400mlのクロロホルムに溶解させ、そこに1,4-ベンゼンチオール33.05gと水酸化カリウム16.83gを200mlのイオン交換水に溶解させたものを加えて攪拌し界面重合を行った。反応を6時間行ったあと、テトラヒドロフラン-メタノールで2度再沈精製を行った。析出した重合体をろ別後、50℃にて真空乾燥を行い83.61gの化合物(A-10)を得た。得られた化合物の重量平均分子量は32,000であった。

#### 【0303】合成例11

アルゴン雰囲気下で500mlの三口フラスコにテレフタル酸49.84gとフェニルメチルジクロロシラン57.34gをN-メチルピロリドン200gに溶解させた。これに、ピリジン23.73gをN-メチルピロリドン50gに溶解させた溶液を、攪拌しながら氷冷下で1時間かけて投入した。投入終了後、反応液を60℃に加熱し、24時間かけて重合を行った。重合終了後、反応液を2Lのメタノールに注ぎ込んで沈殿させ、再度200mlのN-メチルピロリドンに溶解させ2Lのメタノールに投入して再沈精製を行った。析出した重合体をろ別後、50℃にて真空乾燥を行い70.80gの化合物(A-11)を得た。得られた化合物の重量平均分子量は26,000であった。

#### 【0304】合成例12

アルゴン雰囲気下で500mlの三口フラスコにベンズアルデヒドジメチルアセタール45.66g、メトキシハイドロキノン42.04gをジエチレングリコールエチルメチルエーテル100gに溶解させた。ここにp-トルエンスルホン酸0.06gをジエチレングリコールエチルメチルエーテル10gに溶解させて添加し、攪拌しながら100℃で8時間、次いで130℃で1時間重合を行った。このとき、反応により生じたメタノールは、減圧下で留去しながら重合を行った。重合終了後、反応液を2Lのメタノールに注ぎ込んで沈殿させ、再度100mlのジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解させ2Lのメタノールに投入して再沈精製を行った。析出した重合体をろ別後、50℃にて真空乾燥を行い47.93gの化合物(A-12)を得た。得られた化合物の重量平均分子量は5,800であった。

#### 【0305】合成例13

1Lのフラスコに単量体としてo-フタルアルデヒド50gとテトラヒドロフラン500gを、窒素置換した反応容器に仕込み、-78℃に冷却した。これに、tert-ブトキシカリウム41.83gを加え、窒素雰囲気下において-78℃で48時間冷却下で攪拌した。得られた反応溶液に無水酢酸45.67gとピリジン35.38gを冷却した状態で加え、引き続き-78℃で2時間攪拌を行った。反応液を減圧下、60℃の加熱により100mlに濃縮後、1Lの酢酸エチルに溶解させ、イオン交換水で3回洗浄を行い、酢酸エチルを濃縮後、50℃にて真空乾燥を行い45gの化合物(A-13)を得た。得られた化合物(A-13)は、1H-NMRにおいて、1.2-1.3ppmのtert-ブチル基由来のプロトンと、7.2-7.7ppmの芳香族由来のプロトンとの積分比から、開始剤とモノマーの比率が1対1のものであった。

#### 【0306】合成例14

アルゴン雰囲気下で500mlの三口フラスコにテレフタル酸クロリド49.84gを150mlのクロロホルムに溶解させ、そこに1,4-ベンゼンチオール33.05gと水酸化カリウム16.83gを150mlのイオン交換水に溶解させたものを加えて攪拌し界面重合を行った。反応を4時間行ったあと、テトラヒドロフラン-メタノールで2度再沈精製を行った。析出した化合物をろ別後、50℃にて真空乾燥を行い56.55gの化合物(A-14)を得た。得られた化合物の重量平均分子量は7,600であった。

#### 【0307】実施例1

(A)成分として、化合物(A-1)40重量部と、

(B)成分としてラダー状ポリシルセスキオキサンGR650((株)昭和電工製、重量平均分子量8,200)60重量部と、(C)成分として2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン1重量部とを全体の固形分濃度が20重量%になるようにジエチレングリコールメチルエチルエーテルに溶解させた後、孔径0.2μmのメンブランフィルターで濾過し、感放射線性屈折率変化性組成物を含有する溶液を調製した。

【0308】<塗膜の形成>シリコン基板上にスピナーを用いて、上記溶液を塗布した後、90℃で2分間ホットプレート上でプレバークして感放射線性屈折率変化性組成物の塗膜を形成した。

<放射線照射処理>得られた塗膜に、NSR1505i6A縮小投影露光機((株)ニコン製、NA=0.45, λ=365nm)により最適焦点深度で露光量20mJ/cm<sup>2</sup>にて放射線照射処理を行い、次いでホットプレート上で、120℃で2分間露光後バークを実施し、放射線照射部と放射線未照射部での屈折率差を有する、厚さ3.0μmの屈折率パターンを形成した。以下、ここで形成された屈折率パターンについて、放射線

照射部を「低屈折率部」、放射線未照射部を「高屈折率部」という。

【0309】＜屈折率の測定＞室温におけるシリコン基板上での高屈折率部、低屈折率部それぞれの屈折率を、Auto EL IV NIR III (ルドルフリサーチ社製) エリプソメーターを用いて633nmで測定した。結果を表1に示す。

＜透明性の評価＞シリコン基板の代わりにガラス基板「コーニング1737 (コーニング社製)」を用いた以外は上記と同様に実施し、表面に屈折率パターンを形成したガラス基板を得た。次いで、得られたガラス基板の透過率を分光光度計「150-20型ダブルビーム (日立製作所製)」を用いて400~800nmの波長で測定した。このとき最低透過率が95%を超える場合、透過率は良好であり、それ以下の場合不良といえる。結果を表1に示す。

【0310】＜クラック発生の評価＞上記と同様に実施し、表面に屈折率パターンを形成したシリコン基板について、走査電子顕微鏡 (形式「S-2000」、(株) 日立製作所製) を用いてクラックの発生の有無を確認した。結果を表1に示す。

#### 【0311】実施例2

放射線照射処理における露光量を300mJ/cm<sup>2</sup>とした以外は実施例1と同様に実施し、屈折率と透明性を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0312】実施例3

(A) 成分として、化合物(A-1) 70重量部を用い、ラダー状ポリシルセスキオキサンGR650 30重量部を用い、放射線照射処理における露光量および屈折率パターンの膜厚を表1に記載の通りとした以外は実施例1と同様に評価を行った。結果は表1にまとめた。

#### 【0313】実施例4

	膜厚 (μm)	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	屈折率		透明性		クラック発生
			低屈折率部	高屈折率部	低屈折率部	高屈折率部	
実施例1	3.0	20	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし
実施例2	3.0	300	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし
実施例3	1.0	15	1.42	1.55	99.5%	99.2%	なし
実施例4	5.0	35	1.42	1.47	96.2%	96.1%	なし
実施例5	3.0	20	1.42	1.52	99.3%	99.1%	なし
実施例6	3.0	20	1.42	1.51	99.3%	99.2%	なし
実施例7	3.0	20	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし
実施例8	3.0	20	1.42	1.56	99.3%	98.6%	なし
実施例9	3.0	20	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし
実施例10	3.0	20	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし

#### 【0321】実施例11

(A) 成分として、化合物(A-7)を50重量部と、(B) 成分として、ラダー状ポリシルセスキオキサンGR650を50重量部と、(C) 成分として2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルホリノフェニル) -ブタン-1-オン5重量部とを全体の固形分濃度

(A) 成分として、化合物(A-1) 15重量部を用い、ラダー状ポリシルセスキオキサンGR650 85重量部を用い、放射線照射処理における露光量および屈折率パターンの膜厚を表1に記載の通りとした以外は実施例1と同様に評価を行った。結果は表1にまとめた。

#### 【0314】実施例5

(A) 成分として、化合物(A-2) 40重量部を用いた以外は実施例1と同様に評価を行った。結果は表1にまとめた。

#### 【0315】実施例6

(A) 成分として、化合物(A-3) 40重量部を用いた以外は実施例1と同様に評価を行った。結果は表1にまとめた。

#### 【0316】実施例7

(A) 成分として、化合物(A-4) 40重量部を用いた以外は実施例1と同様に評価を行った。結果は表1にまとめた。

#### 【0317】実施例8

(A) 成分として、化合物(A-5) 40重量部を用いた以外は実施例1と同様に評価を行った。結果は表1にまとめた。

#### 【0318】実施例9

(C) 成分として、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート1重量部を用いた以外は実施例1と同様に評価を行った。結果は表1にまとめた。

#### 【0319】実施例10

(C) 成分として、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート1重量部を用いた以外は実施例1と同様に評価を行った。結果は表1にまとめた。

#### 【0320】

#### 【表1】

が20%になるようにジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解させた後、孔径0.2μmのメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

【0322】＜塗膜の形成＞実施例1と同様に実施した。

＜放射線照射処理、およびPEB処理＞得られた塗膜



に、NSR1505i6A縮小投影放射線照射機  
(株)ニコン製、NA=0.45、 $\lambda=365\text{nm}$ )  
により最適焦点深度で放射線照射処理を行った。次い  
で、PEB処理を2分間行うことにより屈折率変化性組  
成物の放射線照射部と放射線未照射部での屈折率差を有  
する厚さ3.0 $\mu\text{m}$ の屈折率パターンを形成した。放射  
線照射量およびPEB処理温度は表2に記載した。以  
下、ここで形成された屈折率パターンについて、放射線  
照射部を「低屈折率部」、放射線未照射部を「高屈折率  
部」という。＜屈折率の測定＞、＜透明性の評価＞、お  
よび＜クラック発生の評価＞はいずれも実施例1と同様  
に行った。

#### 【0323】実施例12

(A)成分として、化合物(A-8)を50重量部用い  
た以外は実施例11と同様にして評価を行った。結果に  
ついては表2にまとめた。

#### 【0324】実施例13

(A)成分として、化合物(A-9)を50重量部用い  
た以外は実施例11と同様にして評価を行った。結果に  
ついては表2にまとめた。

#### 【0325】実施例14

	露光量 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	PEB 処理温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	屈折率		透明性		クラック 発生
			低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折 率部	
実施例11	80	130	1.42	1.55	99.3%	99.0%	なし
実施例12	80	130	1.42	1.58	98.9%	98.6%	なし
実施例13	80	130	1.42	1.57	99.1%	98.9%	なし
実施例14	80	130	1.42	1.56	99.3%	99.1%	なし
実施例15	80	130	1.49	1.56	99.3%	99.1%	なし
実施例16	80	130	1.55	1.67	99.3%	99.0%	なし
実施例17	80	130	1.56	1.58	99.3%	99.0%	なし

#### 【0330】実施例18

(A)成分として化合物(A-11)を50重量部、

(B)成分としてラダー状ポリシルセスキオキサンGR  
650 50重量部、および(C)成分として2-(4-  
メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロメチ  
ル)-s-トリアジン1重量部を、全体の固形分濃度が  
20%になるようにジエチレングリコールエチルメチ  
ルエーテルに溶解させた後、孔径0.2 $\mu\text{m}$ のメンブラン  
フィルターで濾過し、感放射線性屈折率変化性組成物の  
溶液を調製した。

【0331】＜①塗膜の形成＞シリコン基板上にスピ  
ナーを用いて、上記の溶液を塗布した後、90 $^{\circ}\text{C}$ で2分  
間ホットプレート上でプレバークして感放射線性屈折率  
変化性組成物の塗膜を形成した。

【0332】＜②屈折率パターンの形成＞上記のよう  
にして得られた塗膜に、NSR1505i6A縮小投影放  
射線照射機(株)ニコン製、NA=0.45、 $\lambda=365\text{nm}$ )  
により最適焦点深度にて、露光量50 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ で放射線照射処理を行った。次いで、130 $^{\circ}\text{C}$ に  
て2分間の露光後バーク処理を行うことにより、放射線  
照射部と放射線未照射部で屈折率差を有する厚さ3.0

(A)成分として、化合物(A-10)を50重量部用  
いた以外は実施例11と同様にして評価を行った。結果  
については表2にまとめた。

#### 【0326】実施例15

(B)成分として、ラダー状ポリシルセスキオキサンG  
R100(株)昭和電工製、重量平均分子量8,500)  
を50重量部を用いた以外は実施例11と同様にし  
て評価を行った。結果については表2にまとめた。

#### 【0327】実施例16

(B)成分として、ラダー状ポリシルセスキオキサンG  
R908(株)昭和電工製、重量平均分子量9,000)  
を50重量部を用いた以外は実施例11と同様にし  
て評価を行った。結果については表2にまとめた。

#### 【0328】実施例17

(B)成分として、ラダー状ポリシルセスキオキサンG  
R950(株)昭和電工製、重量平均分子量9,200)  
を50重量部を用いた以外は実施例11と同様にし  
て評価を行った。結果については表2にまとめた。

#### 【0329】

#### 【表2】

30  $\mu\text{m}$ の屈折率パターンを形成した。以下、ここで形成さ  
れた屈折率パターンについて、放射線照射部を「低屈折  
率部」、放射線未照射部を「高屈折率部」という。

【0333】＜③屈折率の測定＞上記で形成した屈折率  
パターンの低屈折率部、高屈折率部のそれぞれの屈折率  
を、Auto EL IV NIR III(ルドルフ  
リサーチ社製)エリブソメーターを用いて633nmで  
測定した。結果を表3に示す。

【0334】＜④透明性の評価＞シリコン基板の代わり  
にガラス基板「コーニング1737(コーニング社  
製)」を用いた以外は上記①および②と同様にしてガラ  
ス基板上に屈折率パターンを形成した。以下、ここで形  
成されたガラス基板上の屈折率パターンについても、放  
射線照射部を「低屈折率部」、放射線未照射部を「高屈  
折率部」という。次いで、この屈折率パターンを有する  
ガラス基板につき、低屈折率部、高屈折率部のそれぞれ  
の透過率を分光光度計「150-20型ダブルビーム  
(株)日立製作所製)」を用いて400~800nm  
の波長で測定した。このとき最低透過率が95%を超え  
る場合、透過率は良好であり、それ以下の場合不良と  
いえる。結果を表3に示す。

【0335】<⑤安定化处理> (D) 成分としてフェニルグリシジルエーテル150ml (反応触媒としてのテトラブチルアンモニウムブロミドを0.1mmol含有)を100℃に加熱して、ここに上記のようにして形成したシリコン基板上、およびガラス基板上の屈折率パターンを100℃にて2分間、浸漬した後、超純水で1分間洗浄した。ついで、Canon PLA-501Fでフィルターを用いずパターン全面に対して4.5mW/cm<sup>2</sup>にて1分間の再露光処理を行い、さらにオープンにて200℃で10分間加熱し、屈折率パターンの安定化处理を行った。

【0336】<⑥屈折率、および透明性の評価>上記で安定化处理を行ったシリコン基板上の屈折率パターンについて、上記③と同様にして、低屈折率部および高屈折率部の屈折率の測定を行った。結果を表4に示す。また、安定化处理を行ったガラス基板上の屈折率パターンについて、上記④と同様にして、低屈折率部および高屈折率部の透明性の測定を行った。結果を表4に示す。

【0337】<⑦屈折率パターンの安定性評価>上記で安定化处理を行ったシリコン基板上の屈折率パターン、およびガラス基板上の屈折率パターンについて、Canon PLA-501Fでフィルターを用いずパターン全面に対して4.5mW/cm<sup>2</sup>にて30分間の露光処理を行い、放射線照射の加速処理を実施した。この処理を行ったシリコン基板上の屈折率パターンについて、上記③と同様にして、低屈折率部および高屈折率部の屈折率の測定を行った。結果を表4に示す。また、安定化处理を行ったガラス基板上の屈折率パターンについて、上記④と同様にして、低屈折率部および高屈折率部の透明性の測定を行った。結果を表4に示す。

【0338】<⑧安定化处理前後のクラック発生の評価>安定化处理前後それぞれについて、実施例1と同様にして屈折率パターンのクラック有無を確認した。結果を表3および表4に示した。

#### 【0339】実施例19

(A) 成分として、化合物(A-12)を50重量部用

	屈折率パターン 形成条件		安定化処理前の光学特性				クラック 発生 (安定化 処理前)
	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	PEB 処理温度 (℃)	屈折率		透明性		
			低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部	
実施例 1 8	50	130	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし
実施例 1 9	50	120	1.42	1.55	99.3%	98.7%	なし
実施例 2 0	20	130	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし
実施例 2 1	80	130	1.42	1.58	98.9%	98.6%	なし
実施例 2 2	40	130	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし
実施例 2 3	90	130	1.42	1.58	98.9%	98.6%	なし

#### 【0345】

##### 【表4】

い、工程②(屈折率パターンの形成)における露光後ベークの温度を表3に記載の通りとし、工程⑤(安定化处理)における(D)成分の種類および安定化处理温度を表4に記載の通りとした以外は実施例18と同様にして評価を行った。結果については表3および表4にまとめた。

#### 【0340】実施例20

(A) 成分として、化合物(A-1)を50重量部用い、工程②(屈折率パターンの形成)における放射線照射量を表3に記載の通りとし、工程⑤(安定化处理)における(D)成分の種類および安定化处理温度を表4に記載の通りとした以外は実施例18と同様にして評価を行った。結果については表3および表4にまとめた。

#### 【0341】実施例21

(A) 成分として、化合物(A-8)を50重量部、

(C) 成分として、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)ピロリジンを5重量部用い、工程②(屈折率パターンの形成)における放射線照射量を表3に記載の通りとし、工程⑤(安定化处理)における(D)成分の種類を表4に記載の通りとした以外は実施例18と同様にして評価を行った。結果については表3および表4にまとめた。

#### 【0342】実施例22

(C) 成分として、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフロロメタンスルホネート1重量部を用い、工程②(屈折率パターンの形成)における放射線照射量を表3に記載の通りとした以外は実施例18と同様にして評価を行った。結果については表3および表4にまとめた。

#### 【0343】実施例23

工程②(屈折率パターンの形成)における放射線照射量を表3に記載の通りとした以外は実施例21と同様にして評価を行った。結果については表3および表4にまとめた。

#### 【0344】

##### 【表3】

	安定化処理条件		安定化処理後の光学特性						クラック発生 (安定化処理後)	放射線照射の加速処理後の光学特性			
			処理温度 (℃)		屈折率		透明性			屈折率		透明性	
	(D)成分種												
				低屈折率部	高屈折率部	低屈折率部	高屈折率部	低屈折率部		高屈折率部	低屈折率部	高屈折率部	低屈折率部
実施例18	D-1	100	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし	1.42	1.53	99.3%	99.0%		
実施例19	D-2	20	1.42	1.55	99.3%	98.7%	なし	1.42	1.55	99.3%	98.7%		
実施例20	D-2	20	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし	1.42	1.52	99.3%	99.0%		
実施例21	D-3	100	1.42	1.58	99.9%	98.6%	なし	1.42	1.58	98.9%	98.6%		
実施例22	D-1	100	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし	1.42	1.53	99.3%	99.0%		
実施例23	D-3	100	1.42	1.58	98.9%	98.6%	なし	1.42	1.58	98.9%	98.6%		

【0346】ただし、表4において、(D)成分の記号は、それぞれ以下のものを表す。

D-1；フェニルグリシジルエーテル（10mol%テトラブチルアンモニウムブロミド添加）

D-2；p-キシリレンジアミンの1%水溶液

D-3；3-フェノキシプロピレンスルフィド（10mol%テトラブチルアンモニウムブロミド添加）

#### 【0347】実施例24

(A)成分として化合物(A-11)を50重量部、

(B)成分としてラダー状ポリシルセスキオキサンGR650（（株）昭和電工製、重量平均分子量8,200）を50重量部、

(C)成分として2-（4-メトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン（1重量部、および(D)成分としてビスフェノールAジグリシジルエーテル10重量部を、全体の固形分濃度が20%になるようにジエチレングリコー

ルエチルメチルエーテルに溶解させた後、孔径0.2μmのメンブランフィルターで濾過し、屈折率変化性組成物の溶液を調製した。塗膜の形成、屈折率パターンの形成、屈折率の測定、透明性の評価、並びに屈折率および透明性の評価はいずれも実施例18と同様に行った。

【0348】＜⑤安定化処理＞上記のようにして形成したシリコン基板上、およびガラス基板上の屈折率パターンを150℃（（A）成分が分解などを起こさずかつ

（A）成分と（D）成分が反応する温度）にて2分間加熱処理した。次いで、Canon PLA-501Fでフィルターを用いずパターン全面に対して4.5mW/cm<sup>2</sup>にて1分間の再露光処理を行い、さらにオープンにて200℃で10分間加熱し、屈折率パターンの安定化処理を行った。

【0349】＜⑦再露光および加熱処理＞上記で安定化処理を施したそれぞれの屈折率パターンについて、Canon PLA-501Fでフィルターを用いずパターン全面に対して4.5mW/cm<sup>2</sup>にて1分間の放射線照射を行い、さらにオープンにて200℃で10分間加熱した。

【0350】＜⑧再露光、加熱処理後の安定性評価＞再露光および加熱処理したシリコン基板上の屈折率パターンについて、上記＜③屈折率の測定＞と同様にして、低屈折率部および高屈折率部の屈折率の測定を行い、再露光、加熱に対する屈折率の安定性を評価した。また、再露光および加熱処理したガラス基板上の屈折率パターンについて、上記＜④透明性の評価＞と同様にして、低屈折率部および高屈折率部の透明性の測定を行い、再露光、加熱に対する透明性の安定性を評価した。結果を表5および表6に示す。

【0351】＜⑨安定化処理前後のクラック発生の評価＞安定化処理前後それぞれについて、実施例1と同様にして屈折率パターンのクラック有無を確認した。結果を表5および表6に示した。

#### 【0352】実施例25

(A)成分として、化合物(A-12)を50重量部用い、工程②（屈折率パターンの形成）における露光後ベークの温度を表5に記載の通りとし、工程⑤（安定化処理）における処理温度を表6に記載の通りとした以外は実施例24と同様にして評価を行った。結果については表5および表6にまとめた。

#### 【0353】実施例26

(A)成分として、化合物(A-13)を50重量部用い、工程②（屈折率パターンの形成）における放射線照射量を表5に記載の通りとし、工程⑤（安定化処理）における処理温度を表6に記載の通りとした以外は実施例24と同様にして評価を行った。結果については表5および表6にまとめた。

#### 【0354】実施例27

(A)成分として、化合物(A-14)を50重量部、

(C) 成分として、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル) ピロリジンを5重量部用い、工程②(屈折率パターンの形成)における放射線照射量を表5に記載の通りとし、工程⑤(安定化処理)における処理温度を表6に記載の通りとした以外は実施例24と同様にして評価を行った。結果については表5および表6にまとめた。

#### 【0355】実施例28

(D) 成分として、1, 4-ビス(4, 5-ジヒドロ-2-オキサゾリル) ベンゼン 10重量部を用い、工程②(屈折率パターンの形成)における放射線照射量を表5に記載の通りとし、工程⑤(安定化処理)における処理温度を表6に記載の通りとした以外は実施例24と同

様にして評価を行った。結果については表5および表6にまとめた。

#### 【0356】実施例29

(D) 成分として、1, 4-ビス(4, 5-ジヒドロ-2-オキサゾリル) ベンゼン 10重量部を用い、工程②(屈折率パターンの形成)における放射線照射量を表5に記載の通りとし、工程⑤(安定化処理)における処理温度を表6に記載の通りとした以外は実施例27と同様にして評価を行った。結果については表5および表6にまとめた。

#### 【0357】

#### 【表5】

	屈折率パターン 形成条件		安定化処理前の光学特性				クラック 発生 (安定化 処理前)
	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	PEB 処理温度 (℃)	屈折率		透明性		
			低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部	
実施例 2 4	50	130	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし
実施例 2 5	50	120	1.42	1.55	99.3%	98.6%	なし
実施例 2 6	20	130	1.42	1.52	99.3%	99.0%	なし
実施例 2 7	80	130	1.42	1.58	98.9%	98.6%	なし
実施例 2 8	40	130	1.42	1.53	99.3%	99.0%	なし
実施例 2 9	90	130	1.42	1.58	98.9%	98.6%	なし

#### 【0358】

#### 【表6】

58]

表6]

	安定化 処理条件  処理温度 (℃)	安定化処理後の光学特性				クラック 発生 (安定化 処理後)	放射線照射の加速処理後の光学特性			
		屈折率		透明性			屈折率		透明性	
		低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部		低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部
実施例24	200	1.42	1.53	99.1%	98.8%	なし	1.42	1.53	99.1%	98.8%
実施例25	140	1.42	1.54	99.1%	98.5%	なし	1.42	1.54	99.1%	98.5%
実施例26	150	1.42	1.52	99.1%	98.8%	なし	1.42	1.52	99.1%	98.8%
実施例27	150	1.42	1.57	98.7%	98.4%	なし	1.42	1.57	98.7%	98.4%
実施例28	150	1.42	1.53	99.1%	98.8%	なし	1.42	1.53	99.1%	98.8%
実施例29	150	1.42	1.57	98.7%	98.4%	なし	1.42	1.57	98.7%	98.4%

#### 【0359】実施例30

(A) 成分として化合物(A-11)を50重量部、ラダー状ポリシルセスキオキササンGR650 50重量部、および(C)成分として4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフロロメタンスルホネート1重量部を、全体の固形分濃度が20%になるようにジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解させた後、孔径0.2μmのメンブランフィルターで濾過し、屈折率変化性組成物を調製した。

【0360】<塗膜の形成>シリコン基板上にスピナーを用いて、上記の溶液を塗布した後、100℃で2分間ホットプレート上でプリベークして屈折率変化性組成物の塗膜を形成した。<屈折率パターンの形成>、<安定化処理>、<屈折率の測定>および<透明性の評価>は実施例18と同様に行った。

【0361】<水銀ポロシメーターによる空隙率の測定>上記で形成した屈折率パターンの低屈折率部、高屈折率部のそれぞれの空隙率を水銀ポロシメーター(株)

島津製作所製オートポア9200、最小測定可能孔径34Å)を用いて測定した。

【0362】<BJH法による空隙分布測定>上記で形成した屈折率パターンの低屈折率部の空隙分布をCOULTER社製、OMNISORP 100/360 SERIESを用いて、BJH法で測定した。100nm以上の細孔の数を表8に示す。

【0363】<電子顕微鏡観察による空隙径測定>上記で形成した屈折率パターンの低屈折率部、高屈折率部のそれぞれの空隙径測定を透過型電子顕微鏡観察において、任意の観察範囲における10μm<sup>2</sup>あたりの直径100nm以上の空隙の数を測定した。<クラック発生の評価>は実施例1と同様に行った。結果を表7に示した。

#### 【0364】実施例31

(A) 成分として、化合物(A-12)を50重量部用い、工程③(安定化処理)における(D)成分の種類および安定化処理温度を表7に記載の通りとした以外は実

施例30と同様にして評価を行った。結果については表7および表8にまとめた。

#### 【0365】実施例32

(A)成分として、化合物(A-13)を50重量部用い、工程②(屈折率パターンの形成)における放射線照射量を表7に記載の通りとし、工程③(安定化処理)における(D)成分の種類および安定化処理温度を表7に記載の通りとした以外は実施例30と同様にして評価を行った。結果については表7および表8にまとめた。

	屈折率パターン 形成条件		安定化処理条件		クラック 発生
	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	PEB 処理温度 (℃)	(D)成分種	処理温度 (℃)	
実施例30	80	100	D-4	80	なし
実施例31	80	100	D-5	20	なし
実施例32	60	100	D-5	20	なし
実施例33	100	100	D-4	80	なし

【0368】ただし、表7において、(D)成分の記号は、それぞれ以下のものを表す。

D-4；フェニルグリシジルエーテル(10mol%テトラブチルアンモニウムブロミド添加)

#### 【0366】実施例33

(A)成分として、化合物(A-14)を50重量部、(C)成分として、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)ピロリジンを5重量部用い、工程②(屈折率パターンの形成)における放射線照射量を表7に記載の通りとした以外は実施例30と同様にして評価を行った。結果については表7および表8にまとめた。

#### 【0367】

#### 【表7】

D-5；p-キシリレンジアミンの1%水溶液

#### 【0369】

#### 【表8】

	屈折率		空隙率		空孔分布		透過率	
	低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部	低屈折率 部	高屈折率 部
実施例30	1.31	1.53	27%	0%	0	0	98.5%	98.1%
実施例31	1.30	1.55	29%	0%	0	0	98.5%	98.1%
実施例32	1.27	1.57	37%	0%	0	0	98.5%	98.2%
実施例33	1.33	1.52	21%	0%	0	0	98.2%	97.7%

#### 【0370】実施例34 (GI型光ファイバーの作製(1))

(A)成分として、化合物(A-6)を50重量部と、(B)成分としてラダー状ポリシルセスキオキササンGR650 50重量部と、(C)成分として4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート1重量部、さらに紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-3,5-ビス( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール1.5重量部とを全体の固形分濃度が70%になるようにメチルエチルケトンに溶解させた。この溶液をファイバーの原液として用い、脱泡後、孔径が1.0mmの射出口より1m/minにて押し出し、射出されるファイバーに250mW超高圧水銀灯(ウシオ電機(株)製スポットキュア、i線照度：6.7mW/cm<sup>2</sup>)を日本ピー・アイ(株)製リング型ライトガイド(内径55mm)を用いて、繊維の周囲から繊維に均一に光照射を行い、その後ファイバーが200℃において5秒間加熱されるように、赤外線ランプの照射幅を10cmとしてファイバーを加熱した。

【0371】光照射を周囲から行うことで、(C)成分から発生する酸は繊維表面付近に多く分布し、さらに加熱により(A)成分の分解が表面付近から内部にかけて徐々に減少することにより、中心軸から周囲にかけて放

物線状に屈折率が減少する分布のGI型光ファイバーを作製した。干渉屈折計で測定したところ、中心部と周囲の最大屈折率差 $\Delta n$ が0.09であった。

#### 【0372】実施例35 (GI型光ファイバーの作製(2))

(A)成分として、化合物(A-5)を50重量部用いた以外は、実施例34と同様にしてGI型光ファイバーを作製した。干渉屈折計で測定したところ、中心部と周囲の最大屈折率差 $\Delta n$ が0.11であった。

#### 【0373】実施例36 (GI型光ファイバーの作製(3))

(C)成分として、2-(4-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン1重量部を用いた以外は、実施例34と同様にしてGI型光ファイバーを作製した。干渉屈折計で測定したところ、中心部と周囲の最大屈折率差 $\Delta n$ が0.09であった。

#### 【0374】実施例37 (GRINレンズの作製(1))

実施例34~36で作製したGI型光ファイバーを、短く切断することにより中心から周囲にかけて屈折率が連続的に分布したGRINレンズが得られた。

#### 【0375】実施例38 (GRINレンズの作製(2))

(A)成分として、化合物(A-2)を50重量部と、

(B) 成分としてラダー状ポリシルセスキオキサンGR 650 50重量部と、(C) 成分として4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート1重量部、さらに紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール1.5重量部とを全体の固形分濃度が70%になるようにメチルエチルケトンに溶解した後、減圧下でホットプレスにより直径2 cm、厚さ5 mmの円板状の試料とした。照射装置は、図1に示すように円板状の試料1の前に開閉自在な絞り2を取り付け、照射装置3から照射される波長365 nm、照度30 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線4を絞り2を閉めた状態から徐々に開きながら照射を行い、5秒間で完全に絞り2が開放されるようにシャッター速度を調節し、5秒後に照射を終了した後、120℃で2分間露光後ベークを実施した。これによって中心部から周辺部へ屈折率が連続的に高くなる円板状の光学成形体が得られた。その屈折率差は0.08であり、凹レンズ能を持つGRINレンズとなり近視用眼鏡用レンズとしての可能性を示した。

#### 【0376】実施例39 (GRINレンズの作製(3))

実施例37前段と同様に実施して円板状の試料を得た。これに円筒上下部を遮光した状態で、側面からのみ光が入射する構造にして、250 mW超高圧水銀灯(ウシオ電機(株)製スポットキュア、i線照度: 6.7 mW/cm<sup>2</sup>)を日本ピー・アイ(株)製リング型ライトガイド(内径55 mm)を用いて、20秒間照射を行い、120℃で2分間露光後ベークを実施した。これによって中心部から周辺部へ屈折率が連続的に低くなる円板状の光学成形体が得られた。その屈折率差は0.08であり、凸レンズ能を有するGRINレンズを得た。

#### 【0377】実施例40 (GI型光導波路の作製)

(A) 成分として、化合物(A-2)を50重量部と、(B) 成分としてラダー状ポリシルセスキオキサンGR 650 50重量部と、(C) 成分として4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート1重量部とを全体の固形分濃度が40%になるようにジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解させた後、孔径1.0  $\mu$ mのメンブランフィルターで濾過し、感光性屈折率変化性組成物を含有する溶液(S-1)を調製した。また(B)成分で使用しているラダー状ポリシルセスキオキサンGR 650(重量平均分子量8,200)100重量部と、熱酸発生剤としてSI-L150(三新化学(株)製)1重量部とを全体の固形分濃度が40%になるようにジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解させた溶液(S-2)を調製した。

【0378】まず溶液(S-2)をシリコン基板の表面上にスピンコートで塗布し、70℃で10分間乾燥させ

した後、波長365 nm、照度4.0 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を全面に5秒間照射を行い、厚み10  $\mu$ mの下部クラッド層を形成した。次に、溶液(S-1)を下部クラッド層の上にスピンコートで塗布し、70℃で10分間乾燥させ、厚み10  $\mu$ mの中間層を形成した後、幅4~20  $\mu$ mの光導波路パターンを刻んだフォトマスクを用いて、波長365 nm、照度4.0 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を10秒間照射した。その後、120℃で2分間露光後ベークを実施した。この際に、未露光部がコア部分となり、露光部が側部クラッド層となる。この上に次いで溶液(S-2)をスピンコートで塗布し、70℃で10分間乾燥させ、厚み10  $\mu$ mの上部クラッド層を形成した後、波長365 nm、照度4.0 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を全面に5秒間照射した後、120℃で2分間露光後ベークを実施することで光導波路を製造した。形成された上部、側部、下部のクラッド層の波長1550 nmの光の屈折率は1.42であった。これに対し、コア層の波長1,550 nmの光の屈折率は1.50であり、最大屈折率差 $\Delta n$ が0.08であった。ここで得られた光導波路は、上部、下部にも光酸発生剤を含ませることで、コア層と上下のクラッド層の界面は若干発生した酸の拡散が生じる。これにより上部、側部、下部ともコア層とクラッド層との界面は屈折率分布が生じており、得られる光導波路はGI型となる。このようにして得られた光導波路について、波長1,300 nmの光を導波路の一端から入射させたときに他端から出射する光量を測定することにより、導波路損失を求めたところ、0.1 dB/cm以下であった。

#### 【0379】実施例41 (光記録媒体の作製)

(A) 成分として、化合物(A-2)を50重量部と、(B) 成分としてラダー状ポリシルセスキオキサンGR 650を50重量部と、(C) 成分として4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート1重量部とを全体の固形分濃度が20%になるようにジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解させた後、孔径0.2  $\mu$ mのメンブランフィルターで濾過し、感光性屈折率変化性組成物を含有する溶液を調製した。これをアルミ反射膜をスパッタリング法により60 nmの厚みで堆積した、平坦なポリカーボネート基板上に、スピンコートで塗布し、80℃で2分間乾燥させ、厚み3.0  $\mu$ mの屈折率変化層を形成した。その後、トラックピッチ1.6  $\mu$ mでピッチ幅0.5  $\mu$ mのマスクを介し、波長365 nmで照度40 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照射を5秒間行い、120℃で2分間露光後ベークを実施した。これにより露光部と未露光部との間に得られる屈折率差は633 nmにおいて0.08であり、光記録媒体として十分に読み取り可能であった。

#### 【0380】実施例42 (光集積回路の作製)

(A) 成分として、化合物(A-2)を50重量部と、(B) 成分としてラダー状ポリシルセスキオキサンGR

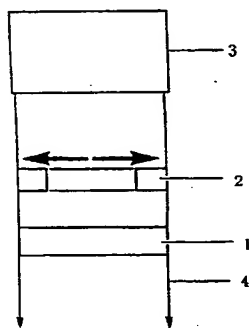
650 50重量部と、(C)成分として4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート1重量部とを全体の固形分濃度が33%になるようにジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解させた後、孔径1.0  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過し、感光性屈折率変化性組成物を含有する溶液を調製した。これをガラス基板の表面上にスピンコートで塗布し、70℃で10分間乾燥させた後、100  $\mu\text{m}$ 幅のマスクを通して、波長365 nm、照度4.0 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を5秒間照射を行い、120℃で2分間露光後ベークを実施した。その結果、100  $\mu\text{m}$ の屈折率パターンを有する光集積回路を得ることができた。

#### 【0381】実施例43 (光回折格子の作製)

実施例40で調製した溶液を用いて、2 cm×1 cm×10  $\mu\text{m}$ のフィルム状の試料を作製した。この試料に波長365 nm、照度4.0 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した。照射の方法としては、図2に示すように照射装置

【図1】

図1



#### 【手続補正書】

【提出日】平成14年9月27日(2002. 9. 27)

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0185

【補正方法】変更

【補正内容】

【0185】上記アミノ化合物としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、アニリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、1, 3-ジアミノプロ

8から照射光を平行光9として、45°に置いた反射板7で反射させてステージ6上のフィルム状の試料5に照射した。試料には反射光と直接照射された光から形成される干渉パターンが照射される。照射とともに図の矢印方向に1  $\mu\text{m}/\text{min}$ の速度で試料を移動させ、結果として0.5  $\mu\text{m}$ の周期を持つ光回折格子を得た。

#### 【0382】実施例44 (ホログラムの作製)

波長365 nm、照度4.0 mW/cm<sup>2</sup>の平行光をハーフミラーで2つの光路に分け、ひとつは透明な物体を通過させ信号光とし、もうひとつの参照光と干渉させ、その干渉パターンを実施例42と同じ光学成形体に照射した。得られた光学成形体に再生照明光をあてることにより、高い分解能で記録された物体像が確認できた。

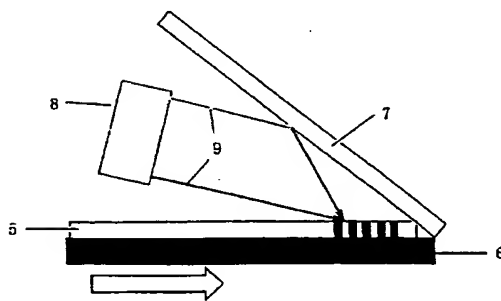
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の屈折率変化性組成物からレンズを形成する際に光照射を行うための装置の概略図である。

【図2】本発明の屈折率変化性組成物から回折格子を形成する際の光照射を行うための装置の概略図である。

【図2】

図2



パン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-シクロヘキサンプリス(メチルアミン)、2, 2', 2''-トリアミノトリエチルアミン、1, 4-ジアミノ-2, 2, 3, 3-テトラフロロペンタン、1, 5-ジアミノ-2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフロロペンタン、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、アクリログアナミン、バラミン、アミドール、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p, p'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、1, 8-ジアミ

ノナフタレン、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、2-クロロ-4, 6-ジアミノ-S-トリアジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 3'-ジアミノベンジジン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラミン、2, 4-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノベンゾフェノン、トリアミノベンゼン、4, 4'-チオジアニリン、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-p-キシリレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-p-キシリレンジアミン、4, 5-メチレンジオキシ-1, 2-フェニレンジアミン、2, 2'-ビス(5-アミノピリジル)サルファイド等を挙げることができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0186

【補正方法】変更

【補正内容】

【0186】上記エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ化合物、脂肪族ポリグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0227

【補正方法】変更

【補正内容】

【0227】具体的には、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、などのプロピレン

グリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0245

【補正方法】変更

【補正内容】

【0245】このような溶媒としては、例えば水；メタノール、エタノール、iso-プロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネート等のプロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンなどの脂肪族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；および酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキ



シプロピオン酸ブチル、2-エトキシシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシシプロピオン酸ブチル、3-メトキシシプロピオン酸ブチル、3-エトキシシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシシプロピオン酸ブチルなどのエステル類；トリフルオロメチルベンゼン、1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、

ヘキサフルオロベンゼン、ヘキサフルオロシクロヘキサン、ペルフルオロジメチルシクロヘキサン、ペルフルオロメチルシクロヘキサン、オクタフルオロデカリン、1, 1, 2-トリクロロー-1, 2, 2-トリフルオロエタンなどのフッ素原子含有溶媒が挙げられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号
G 0 2 B 5/18	
6/00	3 9 1
6/12	
G 0 3 F 7/004	5 2 1
G 0 3 H 1/02	

F I	テーマコード* (参考)
G 0 2 B 5/18	4 J 0 0 2
6/00	3 9 1
G 0 3 F 7/004	5 2 1
G 0 3 H 1/02	
G 0 2 B 6/12	N

(72)発明者 熊野 厚司  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 別所 信夫  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB14 AC08 BE00 CB33  
CC20  
2H047 PA02 PA15 PA24 PA28 QA05  
2H049 AA12 AA34 AA43 AA59  
2H050 AA13 AB42Z  
2K008 AA04 DD12 FF17  
4J002 CD01Y CD02Y CD05Y CD06Y  
CD13Y CF00W CG00W CG02W  
CH00W CH01W CK05W CN01W  
CN06W CP03W CP03X CP19W  
CQ03W DF007 EB116 EH036  
ELO27 ELO57 EN027 EN037  
EN047 EN067 EN077 EN087  
EN127 EN136 ER007 ET006  
ET007 EU027 EU047 EU167  
EU186 EU187 EU227 EU236  
EVO66 EV087 EV217 EV246  
EV296 EV307 EWO47 EWO67  
EW126 EX027 EX037 EX047  
EX067 EX077 EX087 EY016  
FD03Y FD037 FD050 FD206  
FD310 GP01